

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Fausto Moreira Araujo**

**Desenvolvimento de método automatizado para investigação dos marcadores  
biogeoquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em sedimentos dos  
recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG por HS-SPME-GC/MS**

**Juiz de Fora**

**2020**

Fausto Moreira Araujo

Desenvolvimento de método automatizado para investigação dos marcadores biogeoquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em sedimentos dos recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG por HS-SPME-GC/MS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Professora Dr.<sup>a</sup> Maria Auxiliadora Costa Matos

Juiz de Fora

2020



Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Araujo, Fausto Moreira.

Desenvolvimento de método automatizado para investigação dos marcadores biogeoquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em sedimentos dos recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG por HS-SPME-GC/MS / Fausto Moreira Araujo. -- 2020.  
140 f.

Orientadora: Maria Auxiliadora Costa Matos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Sedimento. 2. SPME. 3. GC/MS. 4. HPAs. 5. Química verde. I. Matos, Maria Auxiliadora Costa , orient. II. Título.

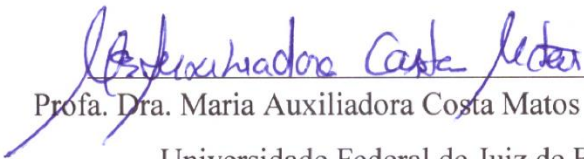
**Fausto Moreira Araujo**


**Desenvolvimento de método automatizado para investigação dos marcadores  
biogeoquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em sedimentos dos recursos  
hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG por HS-SPME-GC/MS**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.


Aprovada em 17 de fevereiro de 2020.

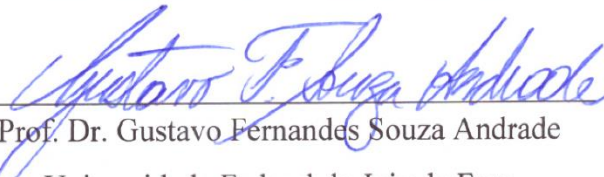
**BANCA EXAMINADORA**

  
Profª. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos - Orientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora

  
Profª. Dra. Mellina Damasceno Rachid Santos  
Universidade Federal do Espírito Santo

  
Profª. Dra. Flávia Ferreira de Carvalho Marques  
Universidade Federal Fluminense

  
Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa  
Universidade Federal de Juiz de Fora

  
Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade  
Universidade Federal de Juiz de Fora

## **AGRADECIMENTOS**

Quero deixar aqui os meus agradecimentos a todos que fizeram parte da minha vida nesta caminhada, os quais contribuíram para minha formação profissional e pessoal. Enriquecendo-a com aprendizagens e momentos de alegria os quais sempre carregarei comigo a cada passo de minha vida.

A começar, meus agradecimentos a Deus, por iluminar o meu caminho com muita força e saúde para alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais, Luci Helena dos Santos Araujo e Paulo Moreira Araujo que sempre esteve ao meu lado, apoiando-me para seguir em frente.

Obrigado aos amigos(as) da UFJF, os quais tive a oportunidade de dividir essa etapa de minha jornada, fazendo-a ser mais feliz, leve e rica com nossos papos.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Auxiliadora Costa Matos (Dora) e ao Prof. Dr. Renato Camargo Matos, que nessa trajetória me apoiaram em inúmeros momentos para com minha formação acadêmica e científica.

À Dr.<sup>a</sup> Satie Taniguchi do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo por me orientar na realização das análises de matéria orgânica total.

Agradeço ao professor Dr. Fábio Ribeiro Pires da Universidade Federal do Espírito Santo, no Centro Universitário Norte do Espírito Santo pelas análises granulométricas das amostras.

Ao doutorando Marcos Vinicius Dias da Silva do departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora pelo auxílio nas análises estatísticas de agrupamento e na campanha de coleta das amostras.

Agradeço a ajuda dos amigos Gustavo Chevitarese Azevedo e Fernanda da Silva Nogueira pelo apoio nas campanhas de coleta das amostras e por todos os momentos de descontração que tivemos.

Aos colegas Guilherme Figueira Alves, Lucas Vinícius de Faria, Taimara Polidoro Ferreira, Bruno Luiz Mendes Fernandes, Ana Luiza Santos Fagundes Costa, Aparecida M. Simões Mimura, Náira da Silva Campos e a Thalles Pedrosa Lisboa por todos os momentos que compartilhamos juntos.

Agradeço os professores Dr.<sup>a</sup> Denise Lowison, Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira que participaram nas bancas de qualificação e aos membros da banca de defesa a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flávia Ferreira de Carvalho Marques, a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mellina Damasceno Rachid Santos, ao Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa e ao Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade, os quais contribuírem para a construção deste trabalho.

As agências de fomento, CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), a FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a Propesq (Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade de Juiz de Fora) pelos auxílios financeiros à pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho foi otimizado um método de extração automatizado para a determinação de 26 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dos quais, 8 foram HPAs prioritários, em amostras de sedimentos superficiais dos recursos hídricos urbanos do município de Juiz de Fora – MG, empregando a microextração em fase sólida modo *headspace* com cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Onze amostras foram coletadas no município, sendo que três são de recursos usados para captação de água para o abastecimento da população. Os parâmetros da análise foram otimizados utilizando planejamentos de experimentos, os quais indicaram ótima condição empregando 5 g de massa de amostra, volume de solução salina de 5 mL, tempo de extração de 53,2 minutos, agitação a 350 rpm, temperatura de extração de 80 °C, tempo de sorção de 5 minutos e de desorção, 1 minuto. O intervalo linear da curva analítica variou de 10 a 40 ng g<sup>-1</sup> com coeficientes de Pearson maiores que 0,98. Além disso, os limites de detecção e quantificação do método para os HPAs variaram de 0,13 a 0,46 ng g<sup>-1</sup> e de 0,42 a 1,52 ng g<sup>-1</sup> peso seco, respectivamente. O método foi validado e a recuperação média para as amostras fortificadas variaram de 74 ± 16 % (acenaftileno) a 98 ± 5 % (fluoranteno) e de 84 ± 8 % (reteno) a 119 ± 6 % (9-metilantraceno) para os brancos enriquecidos.

A concentração total de HPAs nas amostras variou de 1,2 ± 0,1 (barragem de Chapéu D'Uvas) a 104 ± 5 ng g<sup>-1</sup> (rio Paraibuna – Vila Ideal) peso seco e se encontram dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA. Os sedimentos dos recursos hídricos do município são formados basicamente por partículas sedimentares de areia e apresentam baixo teor de matéria orgânica total (0,18 ± 0,01 % a 3,54 ± 0,05 %). Uma forte correlação linear foi observada entre a concentração total dos analitos e os teores de matéria orgânica total e lama (silte +argila) presentes nas amostras coletadas. Além disso, foi observado perda de sensibilidade do método com o aumento do teor de TOC nas amostras. Apesar da baixa concentração total encontrada nas amostras, o perfil de HPAs no centro urbano da cidade sugere que os mesmos foram introduzidos no meio ambiente por fontes pirolíticas, decorrentes da queima de biomassa e de combustíveis fósseis, com baixa probabilidade de causar danos aos sistemas aquáticos estudados.

**Palavras-chave:** Sedimento. SPME. GC/MS. HPAs. Química verde.

## ABSTRACT

In this work, an automated extraction method to determine 26 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of which 8 are priority PAHs, in surface sediment samples from urban water resources in the Juiz de For city, MG, using gas chromatography coupled to mass spectrometry detection, with automated *headspace* solid phase microextraction was optimized. Eleven samples were collected in the city, in which three of them were from resources used to water abstraction to supply the population. The analysis parameters were optimized using experimental designs, which indicated the optimal condition using 5 g of sample mass, 5 mL of saline solution volume, 53.2 min for the extraction time, stirring at 350 rpm, 80 °C, 5 minutes of sorption and 1 minute for desorption. The linear interval of calibration curve for each PAH ranged from 10 to 40 ng g<sup>-1</sup> and the Pearson correlations for all the compounds were above 0.98. The detection and quantification limits values ranged from 0.13 to 0.46 ng g<sup>-1</sup> dry weight and 0.42 to 1.52 ng g<sup>-1</sup> dry weight, respectively. The mean recoveries of the spiked samples ranged from 74 ± 16 % (acenaphthylene) to 98 ± 5 % (fluoranthene) and 84 ± 8 % (retene) to 119 ± 6 % (9-methylanthracene) for the spiked blanks.

The total concentration of PAHs in the samples ranged from 1.2 ± 0.1 (Chapéu D'Uvas dam) to 104 ± 5 ng g<sup>-1</sup> (Paraibuna river – Vila Ideal) dry weight, all within the limits established by CONAMA. The sediments of the municipality's water resources are mainly composed of sand sediments and have a low total organic matter content (0.18 ± 0.01 % to 3.54 ± 0.05 %). Strong correlation was observed between the total concentration of the analytes and the contents of total organic matter and mud (silt + clay) present in the collected samples. In addition, loss of sensitivity of the method was observed with the increase of the TOC content in the samples. Despite the low total concentration found in the samples, the HPAs profile in the urban center of the city suggests that they were introduced into the environment by pyrolytic sources, resulting from the burning of biomass and fossil fuels, with a low probability of causing damage to aquatic systems studied.

**Keywords:** Sediment. SPME. GC/MS. PAHs. Green Chemistry

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Estrutura molecular dos dezesseis HPAs prioritários.....	20
Desenho 1	- Fontes e formas de introdução dos HPAs em sedimentos de sistemas aquáticos.....	23
Figura 2	- Diferentes modos de extração por SPME.....	30
Quadro 1	- Princípios da química analítica verde.....	31
Figura 3	- Extração de um componente da amostra entre duas fases por SPME.....	32
Figura 4	- Fotos tiradas das etapas de coleta e pré-tratamento das amostras.....	38
Mapa 1	- Locais de coleta das amostras de sedimento em Juiz de Fora....	39
Mapa 2	- Bacia do Paraíba do Sul com os pontos de coleta, Juiz de Fora..	40
Figura 5	- Esquema de extração para headspace em bancada.....	44
Figura 6	- Esquemas de programação de temperatura do forno no GC-MS.....	52
Gráfico 1	- Cromatograma obtido para uma mistura de HPAs a 1 ng $\mu\text{L}^{-1}$ no modo SIM empregando a condição C.....	59
Gráfico 2	- Cromatograma para amostra de sedimento fortificada com os 47 HPAs extraída via headspace utilizando a condição C.....	61
Figura 7	- Curvas analíticas para o naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno e 1-etilnaftaleno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	64
Figura 8	- Curvas analíticas para o 2,6-dimetilnaftaleno / 2,7-dimetilnaftaleno, 1,7-dimetilnaftaleno / 1,3-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno / 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno e acenaftileno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	65

Figura 9	- Curvas analíticas para o 1,2-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, acenafteno, fluoreno, dibenzotiofeno e fenantreno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	66
Figura 10	- Curvas analíticas para o antraceno, 1-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 9-metilantraceno, fluoranteno e pireno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	67
Figura 11	- Curvas analíticas para o 2-metilfluoranteno e reteno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	68
Figura 12	- Gráficos de resíduos obtidos para o naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno / 2,7-dimetilnaftaleno e 1,7-dimetilnaftaleno / 1,3-dimetilnaftaleno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	69
Figura 13	- Gráficos de resíduos obtidos para o 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno, acenaftileno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, acenafteno e fluoreno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	70
Figura 14	- - Gráficos de resíduos obtidos para o dibenzotiofeno, fenantreno, antraceno, 1-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 9-metilantraceno, fluoranteno e pireno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	71
Figura 15	- Gráficos de resíduos obtidos para o 2-metilfluoranteno e reteno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.....	72
Gráfico 3	- Sobreposição de uma parte dos cromatogramas para a curva analítica.....	72
Gráfico 4	- Sobreposição de uma parte dos cromatogramas.....	75
Gráfico 5	- Superfície de resposta apresenta a soma das áreas dos HPAs em função da temperatura e do tempo de extração.....	78



Gráfico 6	- Superfície de resposta obtida para o planejamento de experimentos $3^2$ com quadruplicatas no ponto central.....	81
Gráfico 7	- Superfície de resposta obtida para o DCCR $2^3$ com triplicata no ponto central, quando o tempo é fixado no seu menor nível.....	84
Gráfico 8	- Superfície de resposta obtida para o DCCR $2^3$ com triplicata no ponto central, com a velocidade de agitação em 300 rpm.....	85
Gráfico 9	- Soma das áreas obtidas para o estudo do tempo de sorção dos analitos na fibra (n=2).....	85
Gráfico 10	- Teor de TOC e de silte + argila para os sedimentos dos recursos hídricos do município.....	93
Gráfico 11	- Distribuição do somatório da concentração total de HPAs nas amostras.....	94
Gráfico 12	- Distribuição dos compostos nas amostras de sedimento dos recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG.....	98
Gráfico 13	- Distribuição do somatório das concentrações $\Sigma$ HPAs ( $\text{ng g}^{-1}$ peso seco) e do teor de TOC (%) nos sedimentos do rio Paraibuna, da barragem de Chapéu D'Uvas e das represas Dr. Joao Penido e São Pedro.....	99
Gráfico 14	- Correlação de Pearson para o $\Sigma$ HPAs e o teor de TOC.....	99
Gráfico 15	- Cromatograma obtido da amostra da barragem em Chapéu D'Uvas.....	104
Gráfico 16	- Cromatograma da amostra da represa de Dr. João Penido.....	105
Gráfico 17	- Cromatograma da amostra de sedimento da represa São Pedro.....	107
Gráfico 18	- Concentração de HPAs presentes na amostra de sedimento coletada no bairro Chapéu D'Uvas.....	108
Gráfico 19	- Cromatograma da amostra do bairro de Chapéu D'Uvas.....	108
Gráfico 20	- Distribuição da concentração dos HPAs na amostra de Dias Tavares.....	109

Gráfico 21	- Cromatograma obtido para a amostra de Dias Tavares.....	110
Gráfico 22	- Concentrações obtidas para os HPAs na amostra de sedimento em Barbosa Lage.....	111
Gráfico 23	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Barbosa Lage.....	111
Gráfico 24	- Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Manoel Honório.....	112
Gráfico 25	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Manoel Honório..	113
Gráfico 26	- Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Poço Rico.....	114
Gráfico 27	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Poço Rico.....	114
Gráfico 28	- Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Vila Ideal.....	115
Gráfico 29	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Vila Ideal.....	116
Gráfico 30	- Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Linhares.....	117
Gráfico 31	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Linhares.....	117
Gráfico 32	- Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Retiro.....	118
Gráfico 33	- Cromatograma da amostra coletada no bairro Retiro.....	119
Gráfico 34	- Scores para o $\Sigma$ HPAs, teor de lama e TOC nas amostras.....	124
Gráfico 35	- Dendrograma para o $\Sigma$ HPAs, teor de lama e TOC nas amostras.....	124
Gráfico 36	- Sobreposição de uma parte dos cromatogramas das amostras de sedimentos coletadas em Poço Rico, Barbosa Lage, Manoel Honório e Vila Ideal, fortificadas a 20 ng g <sup>-1</sup> peso seco.....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.....	21
Tabela 2	- Razões entre concentrações de HPAs utilizadas na avaliação de fontes de introdução no ambiente.....	25
Tabela 3	- Locais, hora e data dos pontos de coleta do sedimento dos recursos hídricos de Juiz de Fora – MG, Brasil.....	38
Tabela 4	- Razões massa/carga (m/z) dos íons monitorados para cada HPA.....	41
Tabela 5	- Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> completo com triplicata no ponto central.....	44
Tabela 6	- Matriz codificada para cada fator e a ordem de execução dos experimentos.....	45
Tabela 7	- Fatores e níveis estudados no planejamento 3 <sup>2</sup> com quadruplicada no ponto central.....	46
Tabela 8	- Fatores codificados estudados no planejamento 3 <sup>2</sup> com quadruplicatas no ponto central.....	46
Tabela 9	- Apresenta os fatores e níveis estudados no delineamento composto central rotacional.....	47
Tabela 10	- Matriz codificada para o planejamento DCCR com triplicada no ponto central e a ordem de realização dos experimentos.....	48
Tabela 11	- Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição A de programação de temperatura do forno.....	54
Tabela 12	- Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição B de programação de temperatura do forno.....	55

Tabela 13	- Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição C de programação de temperatura do forno.....	56
Tabela 14	- Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição D de programação de temperatura do forno.....	57
Tabela 15	- Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição E de programação de temperatura do forno.....	58
Tabela 16	- Condições finais de análise dos HPAs no GC/MS.....	60
Tabela 17	- Equações das curvas de calibração, análise da regressão linear e análise de variância obtidos para cada analito.....	63
Tabela 18	- Valores de área obtidos para cada experimento do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> com cinco réplicas no ponto central.....	75
Tabela 19	- Valores dos coeficientes, seus respectivos erros e valores de $t_2^\alpha$ .....	76
Tabela 20	- Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido.....	77
Tabela 21	- Condições e a soma de área obtida para cada ensaio do planejamento fatorial 3 <sup>2</sup> com quadruplicatas no ponto central.....	79
Tabela 22	- Valores dos coeficientes, seus respectivos erros e valores de $t_2^\alpha$ .....	79
Tabela 23	- Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido.....	80
Tabela 24	- Soma de área obtida para os analitos em cada experimento do DCCR e os fatores e seus níveis empregados.....	82
Tabela 25	- Valores dos coeficientes, erros e $t_2^\alpha$ obtidos para os fatores e suas interações.....	83
Tabela 26	- Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido no DCCR.....	83
Tabela 27	- Valores de LD e LQ obtidos para cada analito.....	87

Tabela 28	- Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos para os estudos de amostra e brancos fortificados.....	89
Tabela 29	- Valores obtidos para os teores de areia, silte e argila para as amostras de sedimento.....	91
Tabela 30	- Teor de carbono orgânico total para as amostras de sedimento (n=3).....	92
Tabela 31	- Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio, barragem e represas em Juiz de Fora - MG.....	95
Tabela 32	- Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio Paraibuna em Juiz de Fora - MG.....	96
Tabela 33	- Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio Paraibuna em Juiz de Fora - MG.....	97
Tabela 34	- Concentração de HPAs totais encontrados em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.....	100
Tabela 35	- Níveis de concentração orientados de HPAs em material dragado.....	102
Tabela 36	- Valores dos índices empregados para avaliação da origem dos HPAs.....	102
Tabela 37	- Dados de incêndios florestais registrados em Juiz de Fora nos anos de 1995 a 2004.....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de variância).
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional.
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.
HCA	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i> (Análise de Agrupamentos Hierárquicos).
HS-SPME-GC/MS	<i>Headspace Solid Phase Microextraction with Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometer</i> (Microextração em Fase Sólida via <i>Headspace</i> com Cromatografia a Gás acoplada ao Espectrômetro de Massas).
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas.
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada).
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i> (Redes Metalorgânicas).
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componentes Principais).
POPs	<i>Persistent Organic Pollutants</i> (Poluentes Orgânicos Persistentes).
SFE	<i>Supercritical fluid extraction</i> (Extração por Fluido Supercrítico).
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i> (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente).
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).
TOC	Total Organic Carbono (Carbono Orgânico Total).
$\Sigma$ HPAs	Somatório da concentração total de HPAs.
$\Sigma_{APM}$	Somatório de HPAs de alto peso molecular.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	18
1.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	21
1.3	OS HPAS NOS SEDIMENTOS.....	22
1.4	OS POLUENTES ORGÂNICOS E OS PRINCIPAIS SISTEMAS HÍDRICOS DE JUIZ DE FORA - MG.....	25
1.5	TÉCNICA ANALÍTICA EMPREGADA PARA DETERMINAÇÃO DOS HPAS.....	26
1.6	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DE HPAS.....	28
1.7	PRINCÍPIO TEÓRICO DA SPME.....	32
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODO.....</b>	<b>36</b>
3.1	REAGENTES E PADRÕES.....	36
3.2	LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	37
3.3	COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	37
3.4	INSTRUMENTAÇÃO.....	41
3.5	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO DOS HPAS NO GC/MS.....	42
3.6	CURVA ANALÍTICA.....	42
3.7	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS HPAS POR HS- SPME-GC/MS.....	43
3.8	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	49
3.9	ESTUDO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO.....	49

3.10	DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA: CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	50
3.11	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO.....	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
4.1	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE DOS HPAS NO GC-MS	52
4.2	CURVA ANALÍTICA.....	60
4.3	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO DOS HPAS POR HS-SPME-GC-MS.....	70
4.4	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HPAS.....	83
4.5	ESTUDO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO.....	84
4.6	GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO E TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	87
4.7	DETERMINAÇÃO DOS HPAS NOS RECURSOS HÍDRICOS DO MUNICÍPIO DE JUIZ DE FORA - MG, BRASIL.....	89
4.7.1	Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sistemas de captação de água.....	97
4.7.2	Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no rio Paraibuna.....	101
4.7.3	Avaliação das fontes de introdução dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos dos recursos hídricos de Juiz de Fora.....	113
4.7.4	Análise de Agrupamentos Hierárquicos e Análise Componentes Principais.....	116
4.8	DESAFIOS E PERSPECTIVAS PARA A HS-SPME-GC/MS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAS EM SEDIMENTOS.....	119
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>122</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>124</b>
	<b>APÊNDICE A - FOTOS DOS PONTOS DE COLETA.....</b>	<b>134</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos urbanos tem sido alvo de grande preocupação em todo mundo, uma vez que esses ambientes são usados para a captação de água, que é empregada no abastecimento da população. Essa preocupação persiste, pois rotineiramente esses compartimentos acabam sendo o destino final de muitos resíduos gerados pelo homem como por exemplo os rios, que são os receptores de constantes descartes do esgotos domésticos e resíduos industriais não tratados.

No Brasil, que detém 12 % da água doce do mundo, apenas 38 % do esgoto doméstico é tratado (OLIVEIRA; SCAZUFCA; PIRES, 2017). Como consequência, os níveis de matéria orgânica nas águas e no sedimento superficial dos recursos hídricos se elevam, podendo prejudicar toda vida pertencente ao ambiente aquático.

Além disso, substâncias tóxicas, persistentes e bioacumulativas podem estar presentes nesses resíduos afetando negativamente o meio ambiente e até os indivíduos que o utilizam. Para proteger e avaliar o impacto causado ao meio ambiente, é de extrema importância o monitoramento dessas substâncias introduzidas nesses sistemas (GUO, WEI *et al.*, 2011).

Várias substâncias podem ser empregadas como marcadores de contaminações antropogênicas, como por exemplo os hidrocarbonetos alifáticos saturados (ARAUJO, FAUSTO M. *et al.*, 2017; SOJINU *et al.*, 2012), *musks* (HU; SHI; CAI, 2011), esteróis fecais (ARCEGA-CABRERA *et al.*, 2014), alquilbenzenos lineares (LI, GUO LIANG *et al.*, 2014; SANTOS, MELLINA D. R. *et al.*, 2014; YANG; LANG; LI, 2014) e a classe de compostos pertencentes aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (KESHAVARZIFARD *et al.*, 2014).

### 1.1 OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de substâncias compostas formadas apenas por carbono e hidrogênio, representam uma família de mais de 200 compostos e podem apresentar dois ou mais anéis aromáticos condensados (CARUSO; ALABURDA, 2008; WU *et al.*, 2019). O HPA de estrutura

química mais simples é o naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), cuja estrutura é formada por apenas dois anéis benzílicos.

Esses substâncias são poluentes orgânicos ubíquos que possuem diferentes fontes de introdução definidas no meio ambiente, sendo estas, as fontes naturais (erupções vulcânicas, queima de biomassa e incêndios florestais) e antropogênicas, tais como a queima de combustíveis fósseis, escoamento de vias pavimentadas, o descarte de esgoto e resíduos industriais (CAO *et al.*, 2005; LI, JIAFU *et al.*, 2015; WERRES; BALSAA; SCHMIDT, 2009).

Os HPAs possuem sua origem na combustão incompleta da matéria orgânica, influenciada principalmente por fatores como temperatura e pressão. Nesse sentido, incêndios florestais e de campos, assim como a queima de combustível fóssil, são fontes consideráveis de HPAs no meio ambiente. Entretanto, as maiores emissões dessas substâncias provêm de processos industriais ligados à produção de aço e de alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito, por resíduos sólidos industriais e as atividades petroquímicas como o processo na produção de óleo diesel no refino do petróleo, contribuem para elevar os níveis de HPAs no ambiente (MEIRE; PEREIRA, 2007).

Todavia, alguns HPAs podem ser produzidos por processos biológicos de síntese. Acredita-se que a síntese biogênica de HPAs por microorganismos, plantas e animais seja uma fonte considerável, principalmente em áreas remotas, longe da presença humana (MEIRE; PEREIRA, 2007).

Uma vez no meio ambiente, essas substâncias apresentam resistência a alterações diagenéticas permanecendo por um longo período de tempo no ambiente. Por essa razão, essas substâncias foram incluídas na classe dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) na Convenção de Estocolmo em 2001 (HUANG, SIMING *et al.*, 2015; LI, JIAFU *et al.*, 2015).

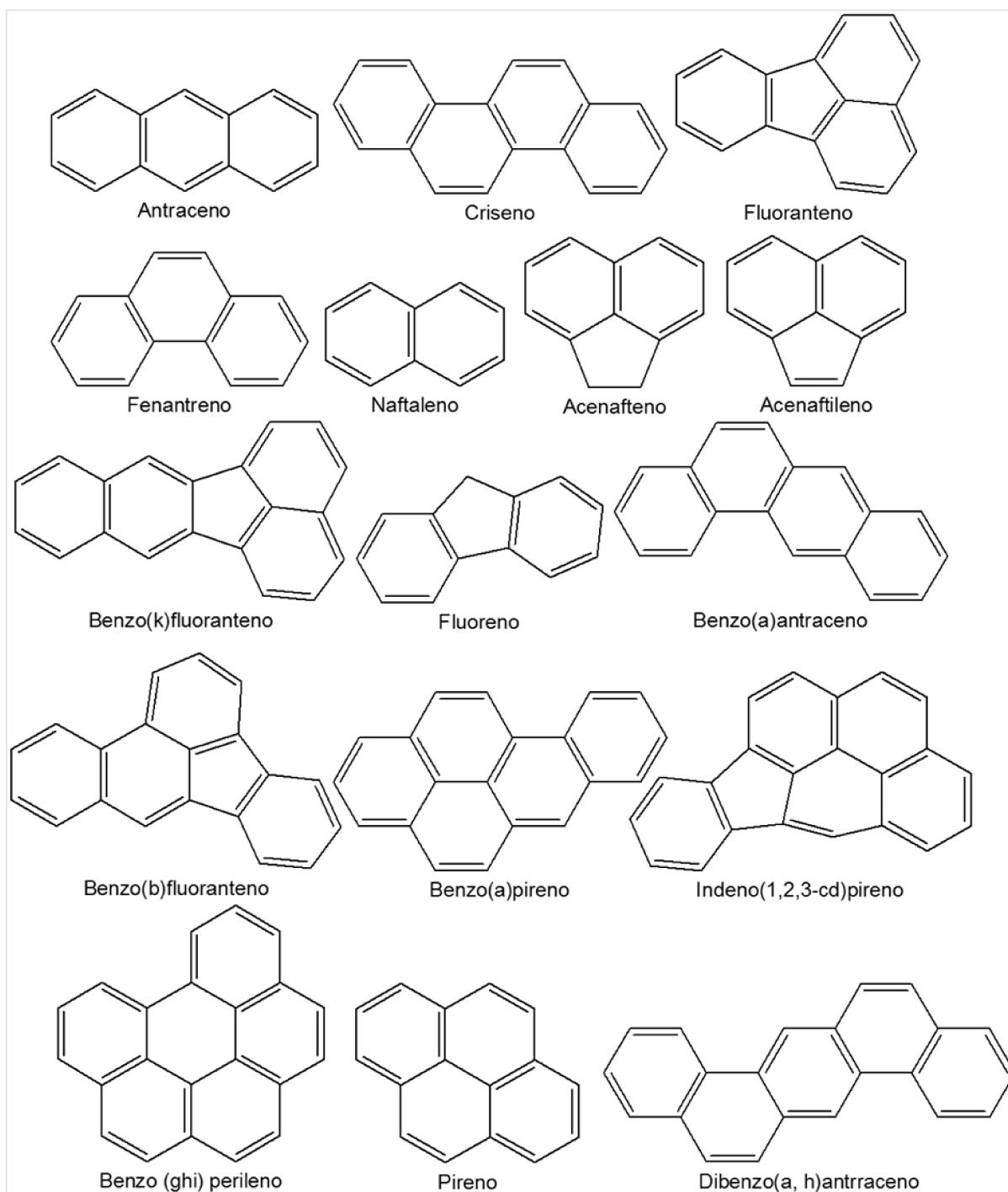
A estrutura molecular dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos permite obter informações sobre o grau de degradação dessas substâncias, suas fontes de introdução predominantes e seu destino no meio ambiente (BARROSO, 2010).

Os HPAs que são formados por 2 e 3 anéis aromáticos na sua estrutura, geralmente são provenientes do petróleo (NEFF, 1979). Naftaleno e fenantreno são os principais HPAs encontrados no petróleo e possuem toxicidade aguda significativa aos organismos aquáticos (RANGEL; NETO; FONSECA, 2012; UNEP, 1992). Para os HPAs

cuja estrutura é formada por 4 a 7 anéis aromáticos, sua origem encontra-se atrelada a combustão da matéria orgânica (fonte pirogênica) e não apresentam toxicidade aguda intensa (NEFF, 1979; RANGEL; NETO; FONSECA, 2012). Estes, apresentam grande resistência à biodegradação por terem forte interação com o material particulado consolidado que funciona como uma proteção aos microrganismos (BARROSO, 2010; BOULOUBASSI, I.; SALIOT, 1993).

Algumas dessas substâncias são danosas ao meio ambiente e ao homem, em virtude de suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas (HUANG, SIMING *et al.*, 2015; YANG; LANG; LI, 2014). Por essas características, dezesseis HPAs foram incluídos à lista de poluentes prioritários da *USEPA – United States Environmental Protection Agency* (Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos) e pela Comissão Europeia (USEPA, 2003). Desde então, são amplamente pesquisados em matrizes ambientais como o solo (CUI *et al.*, 2020; GUO, JUN; JIANG; PAWLISZYN, 2013; IDOWU *et al.*, 2020; XING *et al.*, 2020), sedimentos (GHASVAND; HOSSEINZADEH; PAWLISZYN, 2006; HADIBARATA; SYAFIUDDIN; GHFAR, 2019; LIU *et al.*, 2019; RASTEGARI MEHR *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2019), ar (KEIR *et al.*, 2020; KRAMER *et al.*, 2020; ROSTAMI *et al.*, 2019) e água (AKVAN; AZIMI; PARASTAR, 2019; DOBARADARAN *et al.*, 2020; LI, JIAFU *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2018; ZHANG, YING *et al.*, 2019). Na Figura 1 estão apresentados os dezesseis HPAs prioritários pela *USEPA*.

Figura 1 - Estrutura molecular dos dezesseis HPAs prioritários.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Por estas razões, o conhecimento sobre suas fontes, formas de introdução e propriedades físico-químicas permite a compreensão da dinâmica dessas substâncias no meio ambiente.

## 1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

As propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são de extrema importância para a compreensão do seu comportamento ambiental (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000). De maneira geral, os HPAs são sólidos a temperatura ambiente por apresentarem alta temperatura de fusão e de ebulição, consequentemente, possuem pequena solubilidade em água e baixa pressão de vapor (ABDEL-SHAIFY; MANSOUR, 2016; MASI *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2019). A medida que o massa molecular aumenta, essas duas últimas propriedades tendem a diminuir, enquanto que, a resistência à redução e oxidação aumentam (MASI *et al.*, 2012). A solubilidade dos HPAs pode ser estimada pelo coeficiente de distribuição octanol/água ( $K_{ow}$ ). A medida que o massa molecular aumenta, essas duas últimas propriedades tendem a diminuir, enquanto que, a resistência à redução e oxidação aumentam (MASI *et al.*, 2012). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas para os 16 HPAs prioritários.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.

HPAs	Nº de anéis	MM (g mol <sup>-1</sup> )	S (mg L <sup>-1</sup> )	Log $K_{ow}$	Pressão de vapor (Pa, 25 ° C)	Tempo de meia vida no solo*
Naftaleno	2	128	31	3,37	36,8	<125 d
Acenaftileno	3	150	16,1	4,00	4,14	43 - 60 d
Acenafteno	3	154	3,8	3,92	-	-
Fluoreno	3	166	1,9	4,18	0,71	32 d
Fenantreno	3	178	1,1	4,57	0,113	2 d
Antraceno	3	178	0,045	4,54	0,0778	50 d - 1,3 a
Fluoranteno	4	202	0,26	5,22	-	-
Pireno	4	202	0,132	5,18	0,0119	210 d - 5,2 a
Benzo(a)antraceno	4	228	0,011	5,91	-	-
Criseno	4	228	-	5,86	-	-
Benzo(b)fluoranteno	5	252	0,0015	5,80	-	-
Benzo(k)fluoranteno	5	252	0,0008	6,00	-	-
Benzo(a)pireno	5	252	0,0038	6,04	2,13 x 10 <sup>-5</sup>	269 d - 8,2 a
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	278	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	0,0006	6,75	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	6	268	0,00026	6,50	2,25 x 10 <sup>-5</sup>	< 9,5 a

Fonte: modificado de Barroso *et al.*, (2000).

Legenda: MM: Massa molar; S: solubilidade;  $K_{ow}$ : coeficiente de partição octano/água; (-): não determinado; (\*): d = dias e a = anos.

Com o aumento do número de anéis aromáticos em suas estruturas a solubilidade dessas substâncias diminui. Entretanto, os HPAs apresentam grande solubilidade em solventes orgânicos, sendo fortemente lipofílicos (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; AKYÜZ; ÇABUK, 2010).

Uma vez introduzidos no meio ambiente seja por fontes naturais ou antropogênicas da matéria orgânica, os HPAs são adsorvidos pelo material particulado condensado e transportados para diferentes regiões e ecossistemas. Quando atingem os corpos d'água acabam sendo incorporados à matéria orgânica presente nos sedimentos superficiais podendo permanecer por dias a anos.

### 1.3 OS HPAS NOS SEDIMENTOS

Os sedimentos, são compartimentos formados pelos processos de erosão e intemperismo das rochas, que têm sido amplamente empregado como indicadores ambientais, pois possuem grande capacidade de incorporar e acumular contaminantes (HORTELLANI *et al.*, 2008). Os mesmos são constituídos por partículas sedimentares com diferentes tamanhos, classificadas em classes texturais, que são o cascalho ( $> 2\text{ mm}$ ), a areia ( $2\text{ mm a }63\text{ }\mu\text{m}$ ), o silte ( $63\mu\text{m a }4\mu\text{m}$ ) e a argila, ( $< 4\mu\text{m}$ ).

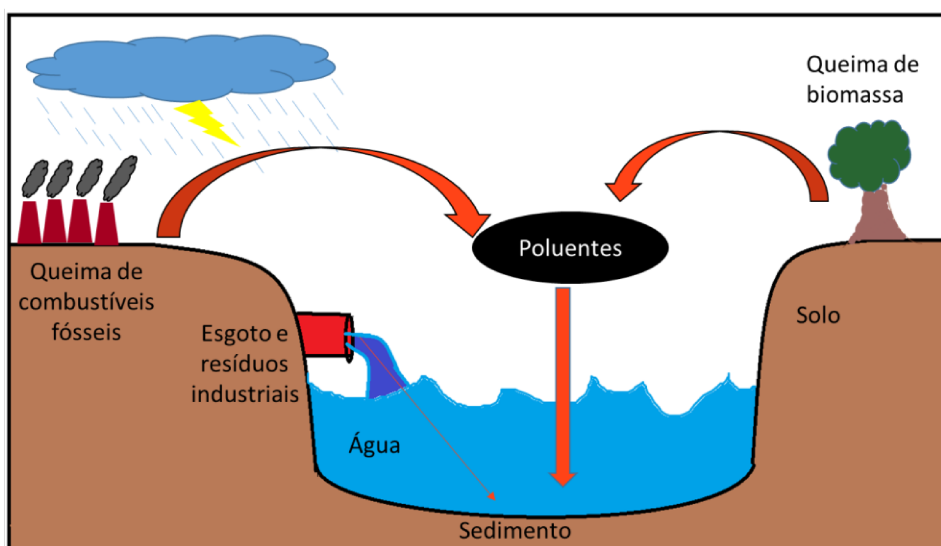
Caracterizar os sedimentos para o monitoramento ambiental é de suma importância, visto que cada classe textural apresenta propriedades distintas. Por exemplo, as classes texturais silte e argila são as partículas sedimentares com maior capacidade em reter matéria orgânica (JOSÉ *et al.*, 2009).

Poluentes incorporados à matéria orgânica constituintes do sedimento podem ser liberados em decorrência de alterações físicas e químicas do ambiente, como mudança de pH, temperatura, salinidade, dentre outros. Dessa forma, esses compartimentos acabam agindo como fontes de contaminação, ou seja tornam-se repositores (HORTELLANI *et al.*, 2008).

Diferentes vias podem ser utilizadas para a incorporação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos dos sistemas aquáticos. A translocação desses compostos no meio ambiente se dá principalmente sob via atmosférica de

transporte associado ao material particulado fino, que pode alcançar longas distancias, permitindo sua ampla distribuição no meio ambiente. Os HPAs podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) e úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) em sistemas aquáticos e terrestres (MEIRE; PEREIRA, 2007). O Desenho 1 mostra um resumo das possíveis maneiras e fontes de introdução de HPAs nos sedimentos.

Desenho 1 - Fontes e formas de introdução dos HPAs em sedimentos de sistemas aquáticos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A contaminação aquática por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pode ser causada por derramamentos, descargas e infiltrações de petróleo; águas residuais industriais e municipais; escoamento superficial urbano e suburbano; e deposição atmosférica (ALBERS, 2002).

Para inferir sobre suas fontes e formas de introdução no meio ambiente são utilizados índices que levam em consideração as razões das concentrações entre os compostos homólogos não substituídos e os alquilados, ou entre homólogos de mesmo peso molecular. Isso porque HPAs de origem pirolítica são geralmente substâncias termodinamicamente estáveis, como por exemplo, os HPAs não alquilados, ao contrário dos de origem petrogênica, que são geralmente alquilados.

O óleo bruto (petróleo) é normalmente caracterizado pela maior presença de fenantreno do que o antraceno, uma vez que o fenantreno é um isômero termodinamicamente mais estável (ZHENG *et al.*, 2002). Desta forma, a razão entre as concentrações de  $C_{\text{Antraceno}}/(C_{\text{Fenantreno}} + C_{\text{Antraceno}})$  é menor em contaminações petrogênicas e maior para fontes pirogênicas da matéria orgânica. Analogamente, a razão  $C_{\text{Fenantreno}}/(C_{\text{Fenantreno}} + C_{\text{Pireno}})$ , pois o fenantreno mostra-se termodinamicamente mais estável que o pireno e quando predomina em uma amostra indica origem pirogênica, enquanto o contrário sugere hidrocarbonetos derivados do petróleo (BUDZINSKI *et al.*, 1997).

Além disso, contaminações por fontes de petróleo possuem predominância de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de baixo peso molecular, principalmente seus alquilados (BOULOUBASSI, IOANNA; FILLAUX; SALIOT, 2001).

Assim, as relações entre o somatório das concentrações dos metilfenantrenos pela concentração do fenantreno ( $\Sigma C_{\text{metilfenantrenos}}/C_{\text{fenantreno}}$ ) e o somatório das concentrações dos metilnaftalenos pela concentração do naftaleno, auxiliam na distinção quanto às origens petrogênica e pirogênica da matéria orgânica. Quando variam entre 2 e 6 indicam origem petrogênica, enquanto que se originados por processos de combustão, estas razões apresenta valores próximos de 1 (LOURENÇO, 2003).

Ainda com o intuito de avaliar se a introdução de HPAs em sedimentos é de origem petrogênica ou pirolítica, outras razões podem ser usadas. Na Tabela 2 encontram-se razões utilizando três pares de HPAs: fluoranteno/pireno, benzo(a)antraceno/criseno e indeno(1,2,3-c,d)pireno/benzo(g,h,i)perileno (LOURENÇO, 2003; MARTINS *et al.*, 2009; YUNKER *et al.*, 2002).



Tabela 2 - Razões entre concentrações de HPAs utilizadas na avaliação de fontes de introdução no ambiente.

Razões das concentrações	Critério de classificação da fonte de introdução		
$\frac{C_{Fenantreno}}{C_{Fenantreno} + C_{Pireno}}$	< 0,40 Petróleo	0,40 – 0,50 Combustão de petróleo	> 0,50 Combustão de biomassa
$\frac{C_{Antraceno}}{C_{Fenantreno} + C_{Antraceno}}$	<0,1 Petrogênica		>0,1 Pirogênica
$\frac{C_{Fenantreno}}{C_{Antraceno}}$	>10 Petrogênica		<10 Pirogênica
$\frac{C_{Fluoranteno}}{C_{Pireno}}$	0,6 a 1,4 Petrogênica		>1,4 Pirogênica
$\frac{C_{Benzo(a)antraceno}}{C_{Benzo(a)antraceno} + C_{Criseno}}$	< 0,20 Petróleo	0,20 – 0,35 Petróleo e combustão de petróleo	> 0,35 Combustão de petróleo
$\frac{\Sigma C_{Metilfenantrenos}}{C_{Fenantreno}}$	2 a 6 Petrogênica	~ 1 Pirogênica	
$\frac{C_{Indeno(1,2,3-c,d)pireno}}{C_{Indeno(1,2,3-c,d)pireno} + C_{Benzo(g,h,i)perileno}}$	< 0,20 Petróleo	0,20 – 0,50 Combustão de petróleo	> 0,50 Combustão de matéria orgânica
$\frac{\Sigma C_{Metilnaftalenos}}{C_{Naftaleno}}$	2 a 6 Petrogênica	~ 1 Pirogênica	
$\frac{\Sigma C_{BPM}}{\Sigma C_{APM}}$	>1 Petrogênica		<1 Pirogênica

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: C: concentração ng g<sup>-1</sup> peso seco.

#### 1.4 OS POLUENTES ORGÂNICOS E OS PRINCIPAIS SISTEMAS HÍDRICOS DE JUIZ DE FORA – MG

O município de Juiz de Fora é dividido em 4 distritos, que totalizam uma área de 1. 429, 8 km<sup>2</sup>. A cidade está localizada na Unidade Serrana da Zona da Mata, pertencente à Região Mantiqueira Setentrional e conta com três mananciais para

realizar seu abastecimento de água que são: a represa Dr. João Penido, a represa São Pedro e a barragem em Chapéu D'Uvas (CESAMA, 2019a).

Em decorrência da ocupação sem planejamento a cidade se desenvolveu ao longo dos anos em torno do rio, de maneira que, o perímetro urbano da cidade está inserido totalmente no curso médio do rio Paraibuna. Com isso, 70 % de seu curso está localizado dentro do município de Juiz de Fora, recebendo efluentes domésticos e não domésticos com quantidades significativas de substâncias de alta toxicidade (CESAMA, 2019a). O rio Paraibuna nasce no município de Antônio Carlos –MG e desagua no rio Paraíba do Sul próximo à cidade de Três Rios – RJ, empregado para o abastecimento de água de diversos municípios da região.

Segundo Machado e colaboradores, foi publicado no Tribuna de Minas em 2000 que as águas do rio Paraibuna recebem 1.128 litros de esgoto doméstico sem tratamento por segundo, impossibilitando o rio de ter condições para manter a vida aquática (MACHADO; JOSÉ; MACHADO, 2011).

De acordo com o IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas), no relatório Qualidade das Águas Superficiais de Minas Gerais, em 2018, a qualidade das águas do rio Paraibuna na região urbana de Juiz de Fora apresentou um índice de qualidades das águas (IQA) ruim em decorrências do descarte de esgoto doméstico sem tratamento (IGAM, 2018).

Além disso, o relatório aponta que para todas as amostras de água coletadas no Rio Paraibuna em Juiz de Fora, possuem a presença de *Escherichia Coli*, bactéria marcadora de esgoto doméstico, e enriquecimento orgânico, com índices de DBO (demanda biológica de oxigênio) fora da conformidade (IGAM, 2018).

## 1.5 TÉCNICA ANALÍTICA EMPREGADA PARA DETERMINAÇÃO DOS HPAS

Como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são substâncias voláteis, o método de separação mais utilizado na determinação desses contaminantes orgânicos é a cromatografia a gás, a qual os constituintes das amostras são separados um dos outros de acordo com sua volatilidade e pela interação com a fase estacionária da coluna.

Como essas substâncias encontram-se em níveis de concentração baixos, a técnica mais empregada na determinação desses analitos em amostras ambientais é a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. O espectrômetro de massas funciona como um detector, podendo ser utilizado para análises qualitativas e quantitativas de componentes traços alcançando baixos valores de limite de detecção e de quantificação. A estrutura do espectrômetro de massas pode ser dividida basicamente em uma câmara de ionização, um analisador de massas e um detector de íons (MCMaster MARVIN C MC, 2008).

Na câmara de ionização, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons ou moléculas carregadas de alta energia gerando íons com diferentes razões  $m/z$  (MCMaster MARVIN C MC, 2008; VEKEY, 2001).

Após o processo de ionização, as espécies químicas ionizadas são direcionadas para o quadrupolo (analisador de massas), o qual é constituído por 4 hastes cujos pares opostos são conectados eletricamente aplicando-se um valor específico de voltagem e de corrente contínua (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008; MCMaster MARVIN C MC, 2008).

Desta maneira, apenas determinadas espécies químicas de razão  $m/z$  irão descrever uma trajetória estável no analisador de massas e serão direcionadas para o detector de íons do espectrômetro de massas. Este processo garante um aumento adicional da seletividade e obtenção de informações estruturais (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008; VEKEY, 2001).

Uma vez que as espécies químicas chegam no detector de íons, as mesmas são defletidas para uma placa carregada de elétrons para que seja produzida uma cascata de elétrons.

Assim, o sinal é multiplicado e então enviado para o sistema de dados na forma de (corrente de íons) X ( $m/z$ ) X (tempo), ou seja, o dado é produzido em três dimensões. Um cromatograma com o total de íons ou de um único íon de  $m/z$  específico é gerado em função do tempo, e para um tempo fixo, é formado um espectro de massas com a intensidade dos íons em função de suas razões  $m/z$  (MCMaster MARVIN C MC, 2008).

## 1.6 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DE HPAS

A maioria dos métodos de extração descritos na literatura para análise de poluentes orgânicos presentes em matrizes sólidas empregam o soxhlet, o ultrassom, extração por fluido supercrítico (SFE - *Supercritical Fluid Extraction*), a micro extração em fase sólida (SPME - *Solid - Phase Microextraction*), dentre outras.

O método de extração de HPAs em amostras sólidas e de referência utiliza o soxhlet. Neste método de extração, são extraídas substâncias orgânicas semi-voláteis e não-voláteis, sendo caracterizado por ser um processo muito lento, demandando várias horas (EMÍDIO; DÓREA, 2010; NET *et al.*, 2014). Além disso, a grande quantidade de solventes empregados no procedimento e a possível degradação térmica das substâncias mais lábeis conferem ao soxhlet aspectos negativos para sua utilização (EMÍDIO; DÓREA, 2010). Por isso, outros métodos de extração alternativos têm sido usados para minimizar tanto o tempo de extração, quanto o volume de solvente gasto (SANTOS, MELLINA D. R. *et al.*, 2014).

O método de extração utilizando o ultrassom emprega ondas mecânicas de alta frequência que se propagam pelo meio gasoso, líquido e sólido (PRIEGO CAPOTE; DE CASTRO, 2007). Essas ondas causam a agitação das moléculas por sonicação, provocando aumento da pressão do líquido (BENDICHO, 2009; ESCLAPEZ *et al.*, 2011; PRIEGO CAPOTE; DE CASTRO, 2007). Estudos relatam que o tempo de extração por ultrassom é 8 vezes menor que por soxhlet em amostras de sedimento e apresentam menores custos, alta reprodutibilidade (EMÍDIO; DÓREA, 2010). Recentemente, Sampei *et al.* (2019) aplicaram banho ultrassônico com diclorometano e metanol (9: 1) na extração de HPAs em sedimentos dos lagos Shinji e Nakaumi no Japão (SAMPEI *et al.*, 2019).

O método de extração empregando fluido supercrítico utiliza gás carbônico para a extração dos analitos, que em decorrência da temperatura e pressão do sistema, o mesmo não pode mais ser liquefeito, atingindo o estado intermediário entre o líquido e gasoso, tornando-se um fluido supercrítico (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1996). Desta forma, pode agir como um solvente capaz de dissolver ou incorporar a maioria das moléculas orgânicas (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1996). Em estudos de comparação da SFE com o a extração por soxhlet para determinação de HPAs em amostras de solo,

foram observados valores de recuperação satisfatórios (71 a 151 %) empregando a SFE a 350 °C por 30 minutos (HAWTHORNE; MILLER, 1994).

Apesar disso, os métodos que utilizam estas técnicas de extração necessitam de outras etapas de tratamento da amostra, como a concentração e purificação de extratos antes da análise das amostras (NET *et al.*, 2014). Com maior manipulação da amostra, maiores fontes de erro podem ocorrer, o que prejudica a exatidão e precisão da análise. Além disso, essas etapas proporcionam maiores gastos com vidrarias, reagentes e solventes.

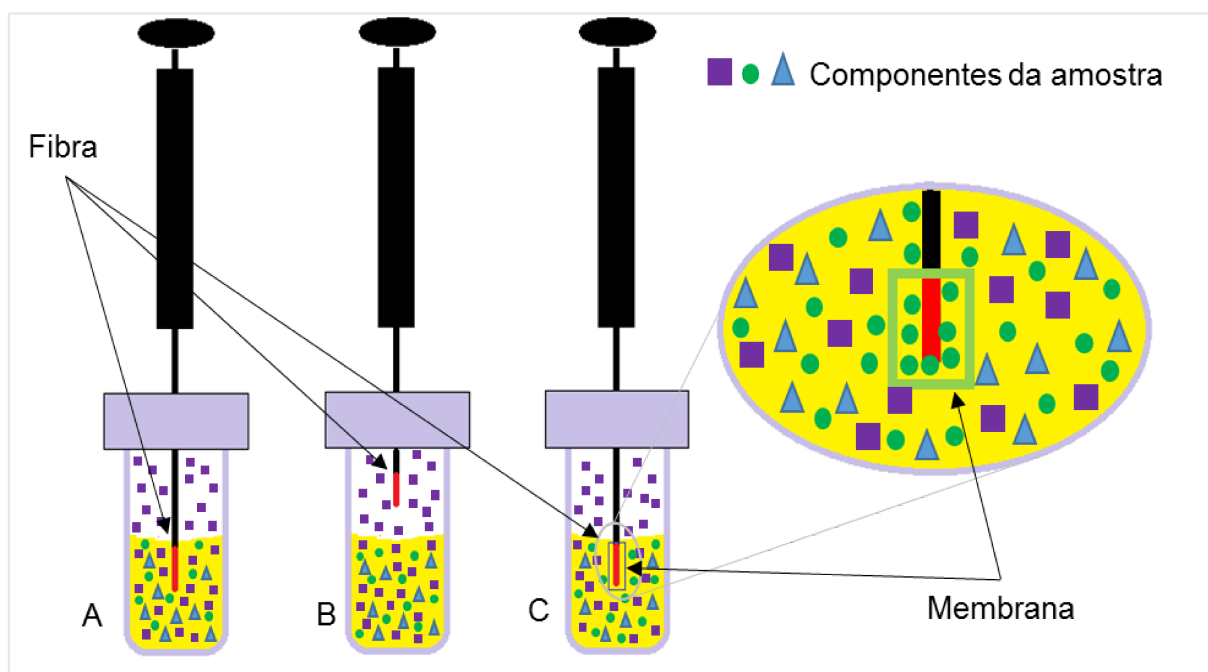
Por isso, a microextração em fase sólida (SPME) tem ganhado destaque, uma vez que acoplada a técnicas cromatográficas (HPLC ou GC), possibilita a automatização do processo de tratamento de amostras, reduzindo o tempo de preparo da amostra, além de menores fontes de erro, resultando numa melhora na eficiência de extração (ARREBOLA *et al.*, 2006; ISHIZAKI *et al.*, 2010).

A SPME é uma técnica desenvolvida para o preparo de amostras para análise em cromatografia a gás que se baseia na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente e posterior desorção térmica dos analitos em um cromatógrafo (LANÇAS, F., 2004). Devido a este fato, a amostra pode ser colocada diretamente em vial possibilitando a eliminação de todas as etapas de extração, purificação e pré-concentração (ARREBOLA *et al.*, 2006). A microextração em fase sólida (SPME) é, portanto, uma técnica na qual os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem em escala dimensional. O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica com sílica fundida de 100 mm de comprimento, sendo 10 mm de uma extremidade recoberta com um filme fino de um polímero que, no caso, da determinação de HPAs, é o polidimetilsiloxano (PDMS) (VALENTE, ANTONIO LUIZ PIRES; AUGUSTO, 2000). Feng *et al.* (2018) desenvolveram um tubo de microextração em fase sólida baseado em fibras de basalto revestidas com nanopartículas de sulfato de bário e oito HPAs foram determinados em amostras de água (FENG *et al.*, 2018). O método mostrou baixo limite de detecção ( $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e recuperações satisfatórias de 79 a 121 % (FENG *et al.*, 2018).

Os Três principais modos de amostragem por SPME na cromatografia a gás são o modo de extração direta, o modo protegido por membrana (indireto) e o modo via *headspace* (HS). No modo direto de extração, a fibra é imersa na amostra líquida e os analitos são transportados da amostra para a cobertura extratora da fibra, este modo de

extração a fibra fica exposta a interferentes e a substâncias não voláteis, as quais podem diminuir a eficiência da fibra e o seu tempo de uso da fibra (LANÇAS, F., 2004; TOFFOLI; LANÇAS, 2015). No modo *headspace*, os analitos têm de ser transportados através da barreira de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra. Neste modo de extração a fibra é protegida por possíveis danos causados por interferentes, sendo recomendado o uso para a análise de substâncias semi-voláteis e voláteis em amostras líquidas e sólidas (LANÇAS, F., 2004). Contudo, para amostras líquidas que possuem analitos não voláteis e com interferentes com alta massa molecular, utiliza-se o modo de extração protegida por membrana (TOFFOLI; LANÇAS, 2015). No esquema da Figura 2 estão apresentados os diferentes modos de extração usando SPME para a cromatografia a gás.

Figura 2 - Diferentes modos de extração por SPME.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (A) - modo direto, (B) - modo *headspace*, (C) - modo indireto.

Por essas características, a SPME tem ganhado cada vez mais atenção na otimização de métodos de preparo de amostras, uma vez que, contribui para a química analítica verde. O conceito de química analítica verde surgiu a partir da química verde em 2000, e diz respeito ao papel dos químicos analíticos para tornar as práticas laboratoriais mais favoráveis ao meio ambiente (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). Dos princípios da química verde, apenas 4 podiam ser usadas para a química analítica,

o que estimulou Galuszka et al. (2013) a proporem mais oito princípios para a química analítica verde. A SPME se destaca por englobar vários dos doze princípios reportados (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). No Quadro 1 estão apresentados os doze princípios da química analítica verde e uma breve comparação de como os métodos de extração são usados para análise dos HPAs.

Quadro 1 - Princípios da química analítica verde.

Princípios	Métodos de extração			
	Soxhlet	Ultrassom	EFSC	SPME
1º) O uso de técnicas diretas	-	-	-	✓
2º) Redução do uso de amostra	-	-	✓	✓
3º) Medidas <i>in situ</i>	-	-	-	-
4º) Integração de processos	-	-	-	✓
5º) Uso de métodos automatizados e miniaturizados	-	-	-	✓
6º) Evitar a derivatização	-	-	-	-
7º) Evitar geração de resíduos	-	-	-	✓
8º) Métodos multi-analitos ou multi-parâmetros	✓	✓	✓	✓
9º) Baixa energia	-	✓	✓	✓
10º) Uso de reagentes de fontes renováveis	-	-	-	✓
11º) Minimizar reagentes tóxicos	-	✓	✓	✓
12º) Segurança para o analista	-	✓	-	✓

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

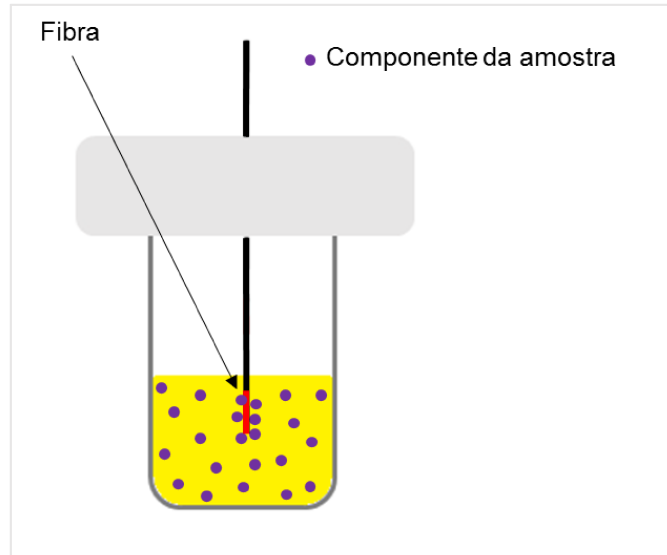
## 1.7 PRINCÍPIO TEÓRICO DA SPME

A extração por SPME é um método não exaustivo, no qual as substâncias transitam entre as diferentes fases presentes no sistema de acordo com suas constantes de distribuição. A extração é dita completa quando o equilíbrio químico entre a cobertura da fibra e a matriz da amostra é alcançado (PAWLISZYN, 2012). Considerando um sistema de extração com apenas duas fases, como apresentado na Figura 3, temos que o balanço de massas pode ser expresso pela Equação 1, abaixo:

$$C_0 V_a = C_a^\infty V_a + C_f^\infty V_f \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,  $C_0$  é a concentração da substância na amostra,  $C_a^\infty$  é a concentração do composto no equilíbrio na amostra,  $C_f^\infty$  é a concentração do composto no equilíbrio na fibra,  $V_a$  e  $V_f$  são os volumes da amostra e da cobertura da fibra, respectivamente.

Figura 3 – Extração de um componente da amostra entre duas fases por SPME.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: No processo de extração completo via SPME, o componente da amostra (roxo) está em equilíbrio químico entre a amostra e a cobertura da fibra.

Como a constante de distribuição para o equilíbrio químico entre a cobertura da fibra e da amostra pode ser descrita sendo  $K_{fa} = C_f^\infty / C_a^\infty$ , pode-se substituí-la na Equação 1, obtendo a Equação 2 abaixo:

$$C_f^\infty = \frac{K_{fa} C_0 V_a}{K_{fa} V_f + V_a} \quad (\text{Equação 2})$$

A quantidade de matéria (nº de mols) que a cobertura da fibra extrai no equilíbrio pode ser calculada pela expressão 3:

$$n = V_f C_f^\infty = \frac{K_{fa} C_0 V_a V_f}{K_{fa} V_f + V_a} \quad (\text{Equação 3})$$



Assim, a Equação 3 mostra que a quantidade de analito extraída pela cobertura da fibra é diretamente proporcional à sua concentração na amostra (PAWLISZYN, 2012). Além disso, observar-se que a quantidade de matéria extraída pela fibra independe da localização da fibra no sistema. Os fatores como pH, temperatura de extração, solução salina, velocidade de agitação e tipo de cobertura da fibra influenciam na extração dos analitos da amostra, podendo ocasionar incrementando o sinal analítico (PAWLISZYN, 2012).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho objetivou o desenvolvimento de um método de extração por Microextração em Fase Sólida Headspace com Cromatografia a Gás acoplada ao Espectrômetro de Massas (HS-SPME-GC/MS) para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de sedimento dos recursos hídricos de Juiz de Fora – MG e avaliar as possíveis fontes e formas de introdução dessas substâncias no ambiente estudado. As estratégias metodológicas foram:

- a) Otimizar as condições de separação de 26 HPAs (1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16 : fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno) no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas;
- b) Otimizar as condições de extração por HS-SPME-GC/MS para os 26 HPAs nas amostras de sedimento;
- c) Validar o método de extração por HS-SPME-GC/MS através das figuras de mérito, segundo as recomendações da IUPAC;
- d) Determinar a exatidão e precisão do método por estudos de recuperação em amostras e brancos fortificados;
- e) Estimar os limites de detecção e quantificação do método;
- f) Aplicar o método otimizado para avaliação dos níveis de concentração dos HPAs nas amostras de sedimento do rio Paraibuna, das represas de João Penido, São Pedro e da barragem de Chapéu D'Uvas;
- g) Determinar o teor de carbono orgânico total no sedimento e correlaciona-lo com os níveis de concentração dos HPAs determinados;

h) Realizar a análise granulométrica das amostras de sedimento para correlacionar os teores de silte e argila nas amostras com os níveis de concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;

i) Avaliar a distribuição dos níveis de concentração dos HPAs nas amostras de sedimento para inferir sobre suas possíveis fontes e formas de introdução no ambiente.

j) Analisar as amostras de sedimento com relação às suas características através da análise de componentes principais e análise de agrupamentos hierárquicos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação de componentes traço, fez-se necessário o uso de reagentes com alto grau de pureza, a fim de se evitar interferências por contaminação. Os solventes orgânicos utilizados neste trabalho, como o metanol e o n-hexano foram grau cromatográfico. Os demais reagentes e materiais empregados neste trabalho estão apresentados abaixo.

#### 3.1 REAGENTES E PADRÕES

O detergente alcalino usado na limpeza dos materiais foi o Detertec (Vetec Química Fina LTDA, Brasil). Cloreto de sódio P. A (Vetec Química Fina LTDA, Brasil) foi empregado nos experimentos para extração via *headspace*. O mesmo foi previamente levado à estufa a 150 °C por 24 horas para remoção de qualquer composto volátil ou volatilizável. Além disso, foi utilizado água deionizada, ácido sulfúrico P. A ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dicromato de potássio P. A ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), ácido fosfórico grau HPLC ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), fluoreto de sódio P. A ( $\text{NaF}$ ), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e difenilamina, todos da Vetec Química Fina LTDA, Brasil.

Os 47 padrões de HPAs foram: 1: naftaleno- $\text{d}_8$ , 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno- $\text{d}_{10}$ , 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno- $\text{d}_{10}$ , 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno- $\text{d}_{10}$ , 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno- $\text{d}_{12}$ , 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno- $\text{d}_{12}$ , 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

### 3.2 LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todas as vidrarias necessárias no trabalho tais como: béqueres, balões de 5,0 e 10,0 mL, ampolas de vidro de 2,0 mL, *vials* de 1,5 mL, pipetas Pasteur e frascos de vidro de 20,0 mL para extração no *headspace* foram inicialmente deixadas imersas em banho de detergente alcalino 5,0 % (v/v) por no mínimo oito horas. Em seguida foram lavadas com água corrente para remoção do detergente e logo depois lavadas com água deionizada. Posteriormente, o material não volumétrico foi levado para estufa a 130 °C para sua secagem. Por fim, foram envolvidos com papel alumínio (previamente descontaminado em estufa a 130 °C) para evitar contaminação.

As ampolas, pipetas Pasteur, *vials* e os frasco de extração *headspace* secos em estufa foram levados à múfla a 400 °C por quatro horas, para a remoção de matéria orgânica que possa ter ficado aderida na superfície do material.

### 3.3 COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As amostras de sedimento foram coletadas nos sistemas hídricos do município utilizando uma draga modelo *Petersen* (Figura 4 A), no curso do rio Paraibuna inserido dentro do município de Juiz de Fora entre os bairros Chapéu D'Uvas a Barão do Retiro, e na represa Dr. João Penido, na represa São Pedro e na barragem em Chapéu D'Uvas. No total, onze amostras (P1 a P11) foram coletadas em duas campanhas não consecutivas, como mostra a Tabela 3 e os Mapas 1 e 2..

Inicialmente, as amostras foram transferidas para uma bandeja de alumínio previamente descontaminada para remoção de lixo e madeira (Figura 4 B). Em seguida, o sedimento foi armazenado em recipientes de alumínio para transporte até o laboratório (Figura 4 C). Posteriormente à coleta, o sedimento foi mantido em estufa a 38 °C por 72 h e resíduos de galhos, folhas e lixo foram removidos por catação (Figura 4 D) (SUN *et al*,1998). Por fim, a amostra seca foi peneirada (peneira de 3 mm) para remoção de rochas maiores sobre um almofariz, no qual foi realizada a redução do tamanho das partículas do sedimento, até se atingir uma granulometria homogênea (Figura 4 E). O sedimento tratado foi estocado em frascos de vidro

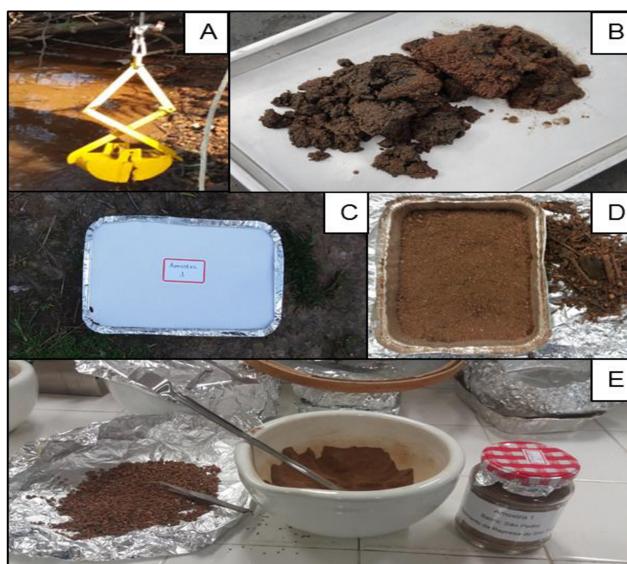
descontaminados em temperatura ambiente até a sua utilização no laboratório (Figura 4 E). No Apêndice A encontram-se as fotos tiradas em cada ponto de coleta realizadas nos recursos hídricos de Juiz de Fora.

Tabela 3 - Locais, hora e data dos pontos de coleta do sedimento dos recursos hídricos de Juiz de Fora – MG, Brasil.

Data	Ponto	Local da coleta	Sistema	Hora coletada
09/08/16	P1	São Pedro	Represa São Pedro	10:00
	P2	Manoel Honório	Rio Paraibuna	11:15
	P3	Barbosa Lage	Rio Paraibuna	11:58
	P4	Clube Náutico	Represa Dr. João Penido	13:30
	P5	Poço Rico	Rio Paraibuna	14:40
	P6	Vila Ideal	Rio Paraibuna	15:30
	P7	Linhares	Rio Paraibuna	16:10
	P8	Retiro	Rio Paraibuna	17:40
16/09/16	P9	Chapéu D'Uvas	Rio Paraibuna	10:20
	P10	Chapéu D'Uvas	Barragem de Chapéu D'Uvas	12:15
	P11	Dias Tavares	Rio Paraibuna	13:40

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 4 - Fotos tiradas das etapas de coleta e pré-tratamento das amostras.

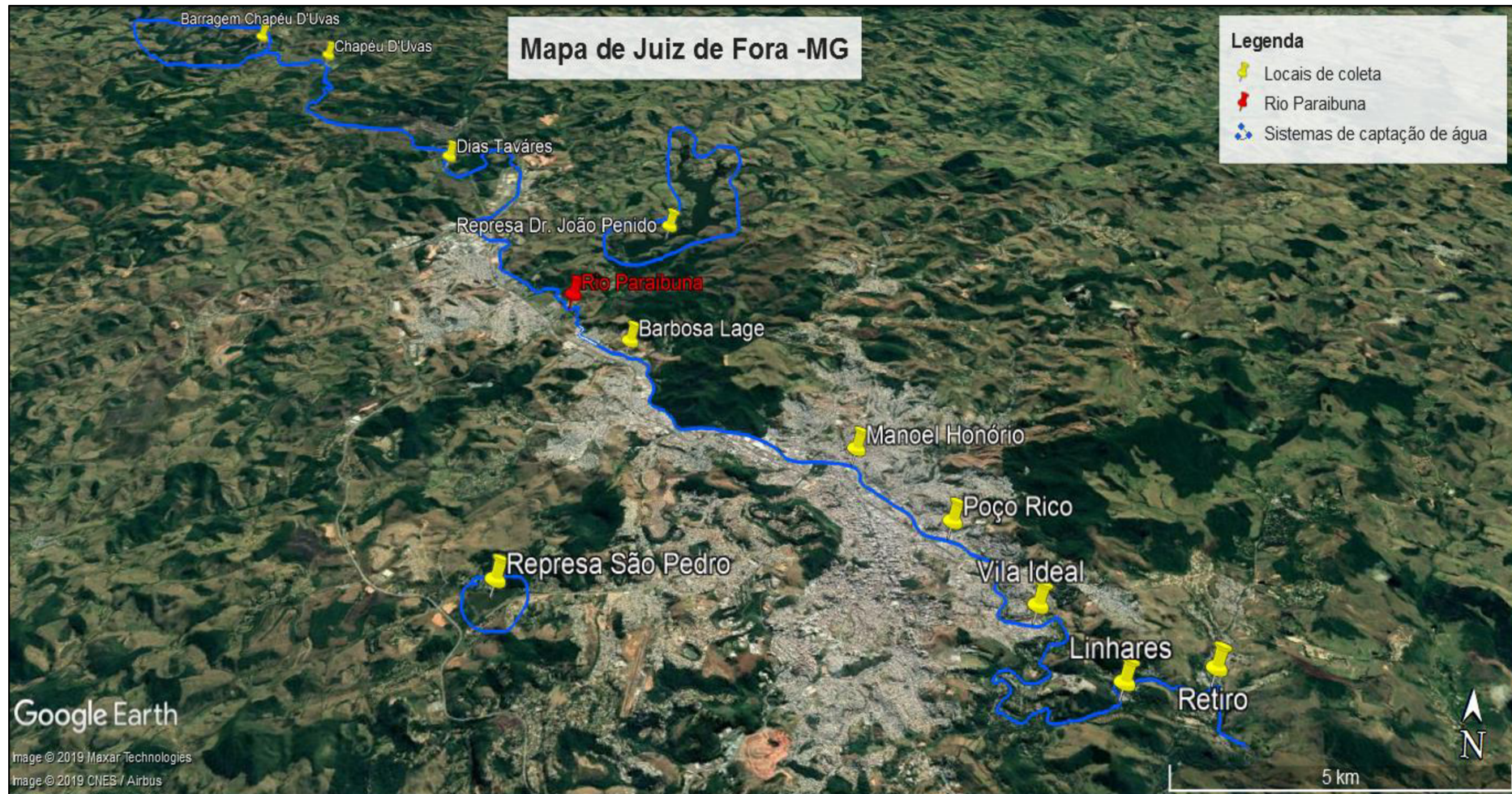


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: (A): Foto da draga usada para coleta das amostras; (B): Amostra despejada em bandeja de alumínio para remoção de rochas, galhos e lixo; (C): Amostra armazenada em recipiente de alumínio para transporte ao laboratório; (D): Foto da amostra após secagem em estufa e remoção de ganhos e (E): Amostra macerada e estocada em frasco de vidro.

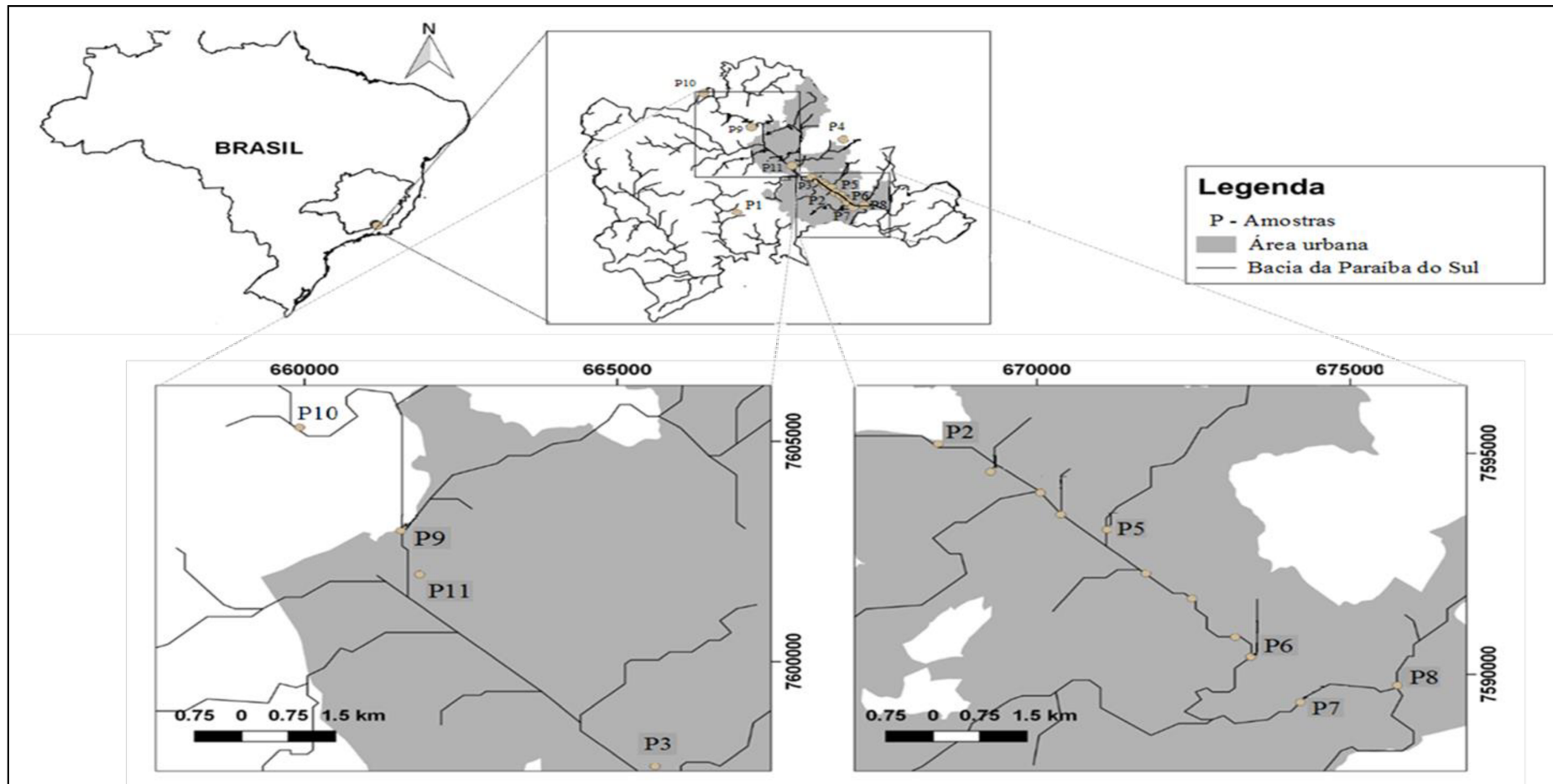


Mapa 1 - Locais de coleta das amostras de sedimento em Juiz de Fora.



Fonte: Modificado de Google Earth (2020).

Mapa 2 - Bacia do Paraíba do Sul com os pontos de coleta, Juiz de Fora.



Fonte: IBGE e dados coletados por GPS (2020).

Legenda: P1 - Represa São Pedro, P2 - Manoel Honório, P3 - Barbosa Lage, P4 - Represa Dr. João Penido, P5 - Poço Rico, P6 - Vila Ideal, P7 - Linhares, P8 - Retiro, P9 - Chapéu D'Uvas, P10 - Barragem de Chapéu D'Uvas, P11 - Dias Tavares. Fonte: IBGE e dados coletados por GPS (2020).



### 3.4 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos HPAs foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, modelo GC 2010 Shimadzu com coluna RtX®-5ms (5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano), equipado com autoamostrador AOC-5000 com incubadora para extração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME-GC-MS). O espectrômetro de massas com analisador de massas tipo quadrupolo operou no modo SIM, com a fonte de ionização a 230 °C e feixe de elétrons a 70 eV.

Fibra de polidimetilssiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB StableFlex – Supelco) de 65 µm de espessura foi usada durante os estudos. Na Tabela 4 estão apresentadas as razões massa/carga (m/z) utilizados para a determinação dos HPAs.

Tabela 4 - Razões massa/carga (m/z) dos íons monitorados para cada HPA.

HPAs	m/z			HPAs	m/z		
1	128	136	102	16	165	166	163
2	142	141	115	17	184	139	152
3	142	141	115	18	178	152	176
4	154	153	152	19	178	176	152
5	141	156	115	20	192	191	189
6	141	115	156	21	192	191	189
7	141	156	155	22	192	191	189
8	141	156	115	23	202	200	101
9	141	156	115	24	202	101	200
10	141	156	115	25	216	215	203
11	141	156	115	26	219	234	204
12	152	151	150	27	136	108	134
13	141	156	115	28	162	164	156
14	141	156	115	29	188	160	184
15	153	154	152	30	212	106	208

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs: 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16 : fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno; Padrões *Surrogates*: 27: naftaleno-d<sub>8</sub>, 28: acenafteno-d<sub>10</sub>, 29: fenantreno-d<sub>10</sub>; Padrão interno: 30: fluoranteno-d<sub>10</sub>.

### 3.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO DOS HPAS NO GC/MS

Inicialmente, foi realizado estudo para verificar a melhor condição de programação da temperatura do forno da coluna para uma melhor eficiência de separação dos analitos. Diferentes programações de temperatura do forno foram testadas e para avaliação da performance da coluna, os parâmetros (tempo de retenção, simetria e resolução) dos analitos foram monitorados. Neste estudo, foi utilizada uma solução padrão contendo 45 HPAs à  $1 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  e  $1 \mu\text{L}$  da solução foi injetada no cromatógrafo.

### 3.6 CURVA ANALÍTICA

As curvas analíticas para os HPAs foram construídas empregando a padronização interna com *surrogates* e sobreposição de matriz. As curvas analítica para cada analito abrangeram os níveis de concentração de 0, 10, 20, 30 e  $40 \text{ ng g}^{-1}$  e foram preparadas a partir de uma solução padrão dos HPAs a  $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  e outra contendo uma mistura padrões com apenas os *surrogates* e interno a  $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ . Os padrões *surrogates* e interno foram mantidos a  $20 \text{ ng g}^{-1}$  em todos os pontos da curva analítica.

Os padrões *surrogates* usados para a calibração foram os padrões de HPAs deuterados. O padrão *surrogate* naftaleno- $\text{d}_{10}$  foi usado para a calibração dos analitos: naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno, acenaftileno, 1,2-dimetilnaftaleno e 1,8-dimetilnaftaleno. O padrão *surrogate* acenafteno- $\text{d}_{10}$  foi usado para calibrar os analitos: acenafteno, fluoreno e dibenzotiofeno. Já o padrão *surrogate* fenantreno- $\text{d}_{10}$  foi empregado para a calibração dos analitos: fenantreno, antraceno, 1-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 9-metilantraceno, fluoranteno, pireno, 2-metilfluoranteno e reteno.

O padrão interno usado para a calibração dos padrões *surrogates* foi o fluoranteno- $\text{d}_{10}$ . Tanto os padrões *surrogates* quanto o padrão interno devem

apresentar propriedades físico-químicas semelhantes aos dos analitos de interesse para que durante os experimentos seus comportamentos se assemelhem aos dos analitos.

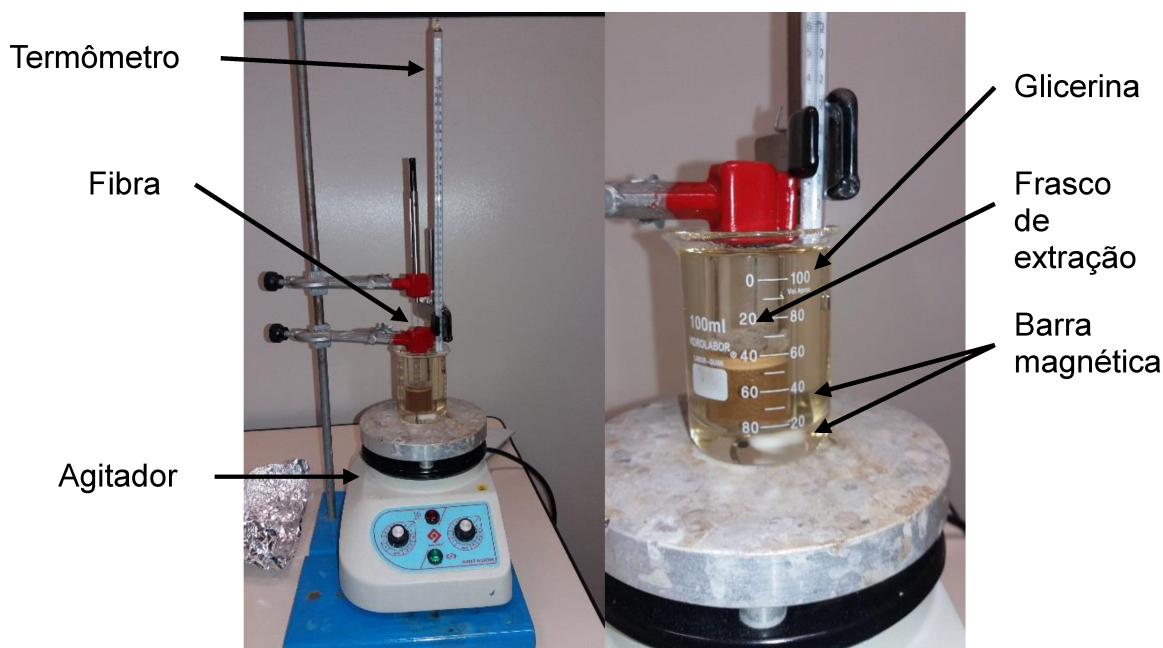
Nos estudos de exatidão e precisão do método, o sedimento coletado da represa São Pedro foi utilizado para a construção da curva analítica e para as réplicas experimentais fortificadas e sem fortificação. Realizaram-se quatro réplicas no ponto central da curva para posterior avaliação do erro experimental e dos parâmetros de regressão do modelo linear. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar o ajuste do modelo de regressão.

Para a determinação dos HPAs nas amostras coletadas, a curva analítica foi construída sobre a matriz de cada amostra. A matriz foi obtida levando-se as amostras para estufa/múfla de 150 a 300 °C até eliminação de qualquer fração detectável dos HPAs no GC/MS pela extração via *headspace*.

### 3.7 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS HPAS POR *HS-SPME-GC/MS*

Inicialmente, foi realizado um estudo para verificar qual melhor tipo de solvente extrator para o *headspace* na determinação dos HPAs. Neste estudo, cinco frascos de 20 mL contendo 4 g de amostra de sedimento foram fortificadas a 20 ng g<sup>-1</sup> com os quarenta e sete HPAs. No frasco 1 foi adicionado solução de cloreto de sódio a 30 % (m/v); no frasco 2: n-hexano; no frasco 3: diclorometano e no frasco 4: acetona. Os testes foram realizados como ilustra a Figura 5. As extrações se procederam por 50 minutos, com agitação a 300 rpm, empregando 4,5 mL de solvente. A fibra se manteve exposta para a extração durante 10 minutos com tempo de desorção de 1 minuto. Este foi o único estudo delineando a SPME em bancada pois o autoamostrador do GC/MS encontrava-se em manutenção no período das análises. Após sua manutenção, todos os demais estudos foram realizados utilizando o autoamostrador.

Figura 5 - Esquema de extração para *headspace* em bancada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Com base nos resultados preliminares, foi realizado um planejamento de experimentos fatorial  $2^4$  completo com quintuplicatas no ponto central para verificar o comportamento dos analitos frente às alterações das condições de extração. Na Tabela 5 estão apresentados os fatores e os níveis de cada fator estudado no planejamento.

Tabela 5 - Fatores e seus níveis estudados no planejamento fatorial  $2^4$  completo com triplicata no ponto central.

Fatores	Níveis	
	-1	1
Tempo de extração / min	20	60
Temperatura de extração/ °C	70	90
Volume de solvente / mL	4	5
Massa da amostra / g	3	5

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O planejamento fatorial  $2^K$  completo é um planejamento de dois níveis, cujo o número de experimentos é definido como sendo  $2 \times 2 \dots = 2^K$ . Para o planejamento  $2^4$  completo com quintuplicatas no ponto central o número total de ensaios é 19. A matriz

codificada do planejamento  $2^4$  e a ordem de execução dos experimentos, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz codificada para cada fator e a ordem de execução dos experimentos.

Experimentos	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Ordem de execução
1	-1	-1	-1	-1	20°
2	1	-1	-1	-1	5°
3	-1	1	-1	-1	2°
4	1	1	-1	-1	8°
5	-1	-1	1	-1	15°
6	1	-1	1	-1	11°
7	-1	1	1	-1	9°
8	1	1	1	-1	19°
9	-1	-1	-1	1	3°
10	1	-1	-1	1	4°
11	-1	1	-1	1	7°
12	1	1	-1	1	18°
13	-1	-1	1	1	12°
14	1	-1	1	1	14°
15	-1	1	1	1	21°
16	1	1	1	1	13°
17	0	0	0	0	16°
18	0	0	0	0	1°
19	0	0	0	0	17°
20	0	0	0	0	6°
21	0	0	0	0	10

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: X<sub>1</sub>: massa da amostra; X<sub>2</sub>: tempo de extração; X<sub>3</sub>: temperatura de extração; X<sub>4</sub>: volume da solução extratora.

Os planejamentos fatoriais  $2^k$  (dois níveis e k fatores) são planejamentos considerados como de varredura, pois o seu modelo não leva em consideração as interações quadráticas. Assim, o modelo prevê apenas a tendência da resposta analítica frente às condições experimentais estudadas, não sendo possível verificar a condição com ápice de resposta.

Desta maneira, com base nos resultados no planejamento fatorial  $2^4$  com triplicata no ponto central foi realizado o estudo multivariado empregando-se o planejamento fatorial  $3^2$  (três níveis e dois fatores) com quadruplicata no ponto central. Neste modelo de planejamento, as interações quadráticas são monitoradas, o que auxilia a definir as condições de extração. Os fatores estudados no

planejamento fatorial  $3^2$  com quadruplicata no ponto central foram a temperatura e tempo de extração, cujos níveis aplicados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Fatores e níveis estudados no planejamento  $3^2$  com quadruplicata no ponto central.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Tempo de extração / min	60	80	100
Temperatura de extração / °C	70	80	90

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A ordem de execução deste planejamento e sua matriz codificada estão apresentados na Tabela 8.

Com base nos resultados aplicados neste planejamento percebeu-se a necessidade de se utilizar outro planejamento de experimentos para a otimização das condições de extração dos HPAs via *headspace*, uma vez que o modelo gerado não permitiu a visualização de uma condição de extração com resposta analítica máxima ou constante.

Tabela 8 - Fatores codificados estudados no planejamento  $3^2$  com quadruplicatas no ponto central.

Experimentos	Fatores e seus níveis codificados		Ordem de execução
	X1/ °C	X2/ min	
1	-1	-1	4º
2	-1	1	1º
3	-1	0	9º
4	1	-1	2º
5	1	1	6º
6	1	0	10º
7	0	1	7º
8	0	-1	12º
9	0	0	3º
10	0	0	11º
11	0	0	8º
12	0	0	5º

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: X<sub>1</sub>: temperatura de extração e X<sub>2</sub>: tempo de extração.

Desta forma, foi empregado o delineamento composto central rotacional (DCCR), que geralmente é formado por uma parte fatorial também conhecida como cúbica, uma parte axial e outra com ensaios no ponto central (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Os pontos estrela podem variar de  $\alpha=1$  a  $\alpha=\sqrt{k}$ , onde  $k$  é o número de fatores e  $\alpha$  é a distância do ponto estrela ao ponto central. Quando  $\alpha=\sqrt{k}$ , diz-se que o planejamento é esférico e a sua escolha deve ser tomada cuidadosamente, pois planejamentos compostos centrais com  $2^n$  terão pontos estrela com  $\alpha=\sqrt{n}$ . Assim, os planejamentos com muitos fatores remetem a pontos estrela muito distantes do ponto central e da fase do cubo. Além do intervalo muito grande sem coleta de informação (de 1 a  $\alpha=\sqrt{n}$ ), os pontos estrela podem direcionar em regiões com condições de análises não aplicáveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Em 1957, Box e Hunter propuseram o conceito de rotabilidade para o delineamento composto central. Para os mesmos, um planejamento é dito rodável quando as variâncias das estimativas só dependerem da distância em relação ao ponto central, ou seja, se a precisão da resposta prevista for a mesma em todos os pontos situados numa (hiper) esfera com centro no próprio centro do planejamento, sendo  $\alpha=\sqrt[4]{n_{fatorial}}$  (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Os fatores escolhidos para serem estudados neste modelo de planejamento foram o tempo de extração, volume de solução extratora e velocidade de agitação como apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Apresenta os fatores e níveis estudados no delineamento composto central rotacional.

Fatores	Níveis				
	-1,69	-1	0	+1	+1,69
Tempo de extração / min	53,2	60	70	80	86,8
Velocidade de agitação / rpm	266	300	350	400	435
Volume de solvente / mL	3,7	4	4,5	5	5,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No delineamento composto central rotacional  $2^3$  com triplicata no ponto central, foram realizados 17 experimentos no total, sendo 14 ensaios em condições diferentes propostas pela porção cúbica mais a porção axial e 3 ensaios no ponto central. A Tabela 10 apresenta o perfil da matriz codificada para o delineamento composto central rotacional e a ordem de execução dos experimentos.

Tabela 10 - Matriz codificada para o planejamento DCCR com triplicata no ponto central e a ordem de realização dos experimentos.

Ensaio	Tempo	Agitação	Volume	Ordem de execução
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	1	1	1	15°
2	1	-1	1	5°
3	1	1	-1	10°
4	1	-1	-1	13°
5	-1	1	1	1°
6	-1	-1	1	11°
7	-1	1	-1	17°
8	-1	-1	-1	12°
9	0	0	1,69	8°
10	0	0	-1,69	14°
11	0	1,69	0	9°
12	0	-1,69	0	3°
13	1,69	0	0	7°
14	-1,69	0	0	2°
15	0	0	0	6°
16	0	0	0	4°
17	0	0	0	16°

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para todos os experimentos, a resposta analítica monitorada foi a área obtida para cada analito estudado, sendo realizado o somatório das áreas de cada analito em cada condição estudada. Nos ensaios, foi realizada a fortificação com soluções de padrões dos HPAs e *surrogates* a  $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ , e do padrão interno a  $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ , adicionando-se  $10 \text{ } \mu\text{L}$  de cada solução. A amostra empregada nestes estudos foi o sedimento coletado na represa de São Pedro.

No frasco de  $20 \text{ mL}$  pesou-se a massa de amostra necessária para o experimento. Em seguida, realizou-se a fortificação da amostra com a solução contendo os padrões de HPAs e *surrogates*. Posteriormente, o frasco foi vedado com papel alumínio e realizou-se agitação por 5 minutos manualmente para homogeneizar. Após este processo, foi adicionado ao frasco a solução de padrão interno e a solução



de cloreto de sódio a 30 % (m/v). Por fim, o frasco foi vedado com tampa magnética contendo septo de 1,5 mm de espessura.

Após a otimização das condições de extração via *headspace* para os HPAs, foi realizado um estudo univariado para otimizar o tempo de sorção dos analitos na fibra. Neste estudo, 6 frascos contendo a amostra fortificada foram submetidos às condições de extração escolhidas via *headspace*, sendo que para cada frasco foram aplicados tempos de sorção diferentes. Os tempos de sorção estudados foram 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 minutos.

### 3.8 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

O limite de Detecção (LD) ou o nível mínimo detectável do analito, representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, ou seja, é a concentração mínima do analito que gera um sinal igual a uma razão de sinal/ruído de 3 (GROB & BARRY, 2004; RIBANI *et al.* 2004).

O Limite de Quantificação (LQ) representa a concentração mínima do analito que pode ser medido em alto grau de confiança e precisão (GROB & BARRY, 2004; RIBANI *et al.* 2004).

Neste trabalho os limites de detecção (Equação 4) e quantificação (Equação 5) foram estimados com base na curva analítica obtida para cada analito. Sendo:

$$LOD = \frac{3 \times Sb}{a} \quad \text{(Equação 4)}$$

$$LOQ = \frac{10 \times Sb}{a} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde,  $Sb$  é o desvio padrão do coeficiente linear e  $a$  é o coeficiente angular da curva analítica.

### 3.9 ESTUDO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO

Para avaliação do controle de qualidade do método, a mesma foi realizada através da análise de branco fortificado, amostra fortificada, recuperação dos padrões *surrogates*, limite de detecção, limite de quantificação, repetitividade e parâmetros de regressão das curvas analíticas.

Na ausência de amostra de referência, a avaliação da exatidão do método pode ser realizada através de um estudo de recuperação. Neste estudo, uma amostra real é analisada pelo método desenvolvido e outra com adição de uma massa conhecida dos analitos. A diferença entre os dois resultados, demonstra a recuperação obtida (THOMPSON *et al.*, 2002).

Neste estudo, foram realizadas cinco réplicas fortificadas da amostra, empregando o sedimento da represa de São Pedro e cinco réplicas fortificadas do branco usando sulfato de sódio anidro como matriz. Três amostras e três brancos foram realizados sem fortificação para se calcular a recuperação dos experimentos. Os experimentos foram realizados empregando as condições de extração otimizadas através dos planejamentos de experimentos propostos.

### 3.10 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA: CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O teor de matéria orgânica presente nas amostras de sedimento foi estimado com base no valor de carbono orgânico total (TOC - *Total Organic Carbon*). As análises foram realizadas seguindo a metodologia modificada reportada por (GAUDETTE; FLIGHT, 1974). Para o mesmo, cerca de 0,5 g de sedimento foi pesado em um erlenmeyer de 500 mL com posterior adição de 10 mL de solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a 0,5 mol/L e 20 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado sobre o sedimento, sendo reservado por 30 minutos. Após este procedimento foram adicionados 150 mL de água ( $H_2O$ ) deionizada, fluoreto de sódio (NaF), 10 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) concentrado e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta mistura sob agitação foi titulada com solução ácida de sulfato ferroso hexaidratado a 0,5 mol  $L^{-1}$ .

O ponto final da titulação foi observado quando a solução passa de azul para verde brilhante. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra coletada e antes de cada batelada de titulações do dia, foi realizado um branco.

O cálculo para determinar a percentagem de carbono orgânico na amostra é mostrada na equação 6, abaixo:

$$(\% C_{\text{orgânico total}}) = V(1-T/TBr) \cdot 0,003.C.(100/m) \quad \textbf{(Equação 6)}$$

Onde:

- V = volume de dicromato usado (mL)
- C = concentração do dicromato (mol L<sup>-1</sup>)
- T = volume de sulfato ferroso gasto na amostra (mL)
- TBr = volume de sulfato ferroso gasto no branco (mL)
- m = massa da amostra de sedimento (g)

### 3.11 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO

A classificação granulométrica das amostras de sedimento dos recursos hídricos de Juiz de Fora – MG foram realizadas na Universidade Federal do Espírito Santo, seguindo procedimentos clássicos de peneiramento e pipetagem recomendado para solos (EMBRAPA, 1997).

O método empregado baseia-se na velocidade de queda vertical das partículas sedimentares, no qual é fixado o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do sedimento com água sob ação de um dispersante químico. Desta maneira, um volume da suspensão foi pipetado no tempo fixado para determinação da argila que, após seca em estufa, foi pesada. As frações grosseiras (areia fina e grossa) foram separadas por peneiramento e pesadas para obtenção dos respectivos percentuais. Por fim, o silte (menor partícula sedimentar) foi obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original, correspondendo ao complemento dos percentuais para 100 % (EMBRAPA, 1997).

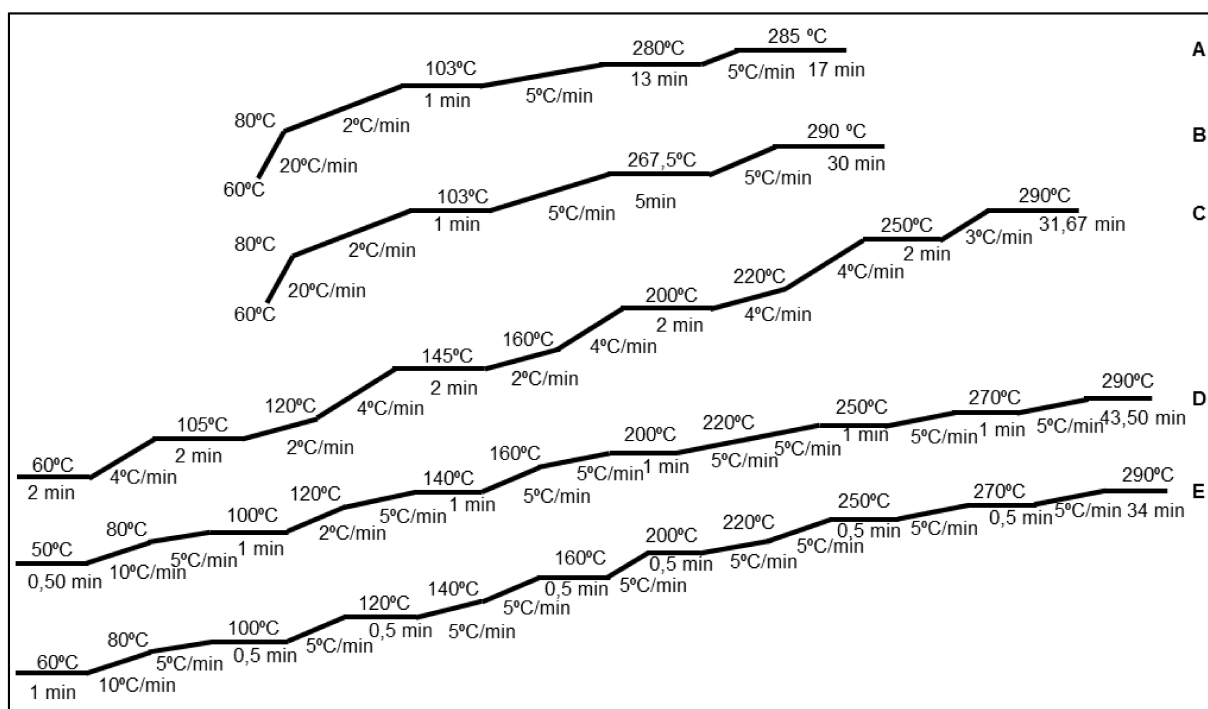
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cada estudo abordado anteriormente foi discutido em tópicos específicos nesta seção.

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE DOS HPAS NO GC-MS

Várias condições de programação da temperatura do forno foram testadas, e as que apresentaram melhores resultados para resolução, simetria e tempo de retenção para os analitos estudados estão mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Esquemas de programação de temperatura do forno no GC-MS.



separados. (GROB & BARRY, 2004). Assim, para a maioria dos analitos estudados, todas as condições apresentaram valores satisfatórios para os parâmetros supracitados. Contudo, alguns analitos sofrem co-eluição, condição que prejudica a análise. Nas Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15 estão apresentados os valores obtidos para os parâmetros cromatográficos estudados para cada condição testada e, em destaque, os compostos que sofrem co-eluição.

Pode-se notar que a condição E foi a que apresentou o menor tempo de retenção. Entretanto, seus valores de simetria e resolução dos picos são inferiores frente as demais condições apresentadas. A condição C gerou os melhores valores de resolução para a maioria dos pares de compostos que co-eluem e a condição D os melhores valores de simetria. Contudo, pode-se observar que para as condições B, D e E não foi possível calcular os valores de resolução para o padrão *surrogate* Criseno-d<sub>10</sub>. A Condição A apresentou um valor de 0,040 para a resolução deste padrão e a condição C um valor de 0,230.

Além disso, a condição C foi a única que permitiu à coluna cromatográfica de resolver a separação do composto Benzo (a) antraceno, pois sua resolução calculada foi de 4,093. A condição A apresentou valor de 0,645 e nas condições B, D e E não permitiram o cálculo, uma vez que a coluna cromatográfica não foi capaz de resolvê-lo. Como a condição C mostrou-se mais eficiente para resolver os analitos, a mesma foi escolhida como condição de determinação dos HPAs na análise do sedimento por GC-MS. No Gráfico 1 é apresentado o cromatograma obtido para o padrão contendo os 47 HPAs a 1 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  na condição C.

As condições de programação da temperatura do forno testadas foram realizadas no autoamostrador com seringa de 10  $\mu\text{L}$  e injeção de 1  $\mu\text{L}$  de solução padrão. Ao realizar o teste empregando a extração via *headspace*, observou-se que um sinal de abundância que se diferenciava do ruído instrumental era obtido apenas para os analitos do naftaleno até reteno. Os demais HPAs, que possuem elevada massa molecular, não geraram um sinal que se distinguísse de maneira visível para a realização de suas determinações, provavelmente em decorrência da baixa volatilidade nas condições de extração do sistema via *headspace* e por possuírem maior afinidade pela matriz. Assim, foi realizada uma pequena alteração na programação da condição C para que a corrida cromatográfica fosse encerrada

rapidamente. Contudo, a condição de separação foi mantida até a eluição do analito retento que possui tempo de retenção igual a 57,012 minutos.

Tabela 11 - Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição A de programação de temperatura do forno.

Condição A							
HPAs	T	A	R	HPAs	T	A	R
1	12,133	---		25	35,723	1,142	1,213
2	12,257	---	0,673	26	37,713	---	13,529
3	17,336	1,623	29,052	27	37,794	---	0,447
4	18,024	1,423	4,755	28	38,862	1,171	6,367
5	20,575	1,320	18,581	29	40,130	1,124	9,580
6	21,058	---	3,715	30	40,688	1,088	4,426
7	21,187	---	0,992	31	41,737	0,877	8,019
8	21,428	1,153	1,714	32	43,917	1,116	16,035
9	21,925	---	3,558	33	44,911	---	0,645
10	22,031	---	0,782	34	44,975	---	0,040
11	22,564	---	3,872	35	45,098	---	0,624
12	22,673	---	0,819	36	47,377	1,131	15,784
13	22,890	---	1,654	37	50,025	---	---
14	23,061	1,119	1,337	38	50,089	0,862	---
15	23,713	---	4,701	39	51,349	1,103	5,953
16	23,820	---	0,717	40	51,606	1,186	1,479
17	23,993	---	1,255	41	51,933	---	1,665
18	26,813	---	10,473	42	52,073	---	0,616
19	31,130	1,224	22,612	43	59,013	---	26,649
20	31,654	---	3,981	44	59,285	---	0,937
21	31,762	---	0,772	45	60,108	---	2,665
22	31,993	1,262	1,630	46	61,110	1,243	3,122
23	34,904	---	18,909	47	77,156	1,139	39,027
24	34,980	---	0,448	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: T: tempo de retenção; R: resolução; A: simetria dos picos e C: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno-d<sub>12</sub>, 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno-d<sub>12</sub>, 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

Tabela 12 - Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição B de programação de temperatura do forno.

Condição B							
HPAs	T	A	R	HPAs	T	A	R
1	12,129	---		25	35,700	1,262	4,631
2	12,249	---	0,477	26	37,690	---	13,431
3	17,327	1,708	23,968	27	37,770	---	0,470
4	18,013	1,593	4,481	28	38,837	1,199	6,807
5	20,563	1,462	17,940	29	40,106	1,137	9,591
6	21,045	---	3,629	30	40,663	1,126	4,442
7	21,172	---	0,949	31	41,711	0,930	8,041
8	21,416	1,164	1,674	32	43,889	1,194	16,020
9	21,909	---	3,499	33	44,900	---	---
10	22,015	---	0,782	34	44,947	---	---
11	22,549	---	3,889	35	45,071	---	0,674
12	22,657	---	0,767	36	47,401	1,180	15,433
13	22,876	---	1,568	37	50,692	---	---
14	23,046	1,117	1,328	38	50,773	0,861	---
15	23,697	---	5,064	39	52,395	1,098	6,655
16	23,805	---	0,799	40	52,699	1,163	1,605
17	23,976	---	1,269	41	53,079	---	1,879
18	26,796	1,459	21,015	42	53,228	---	0,666
19	31,112	1,328	29,337	43	59,236	---	25,664
20	31,633	---	3,807	44	59,451	---	0,893
21	31,740	---	0,739	45	60,091	---	2,430
22	31,974	1,329	1,621	46	60,869	---	2,894
23	34,883	---	17,534	47	74,445	---	36,989
24	34,957	---	0,395	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: T: tempo de retenção; R: resolução; A: simetria dos picos e C: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno-d<sub>12</sub>, 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno-d<sub>12</sub>, 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

Tabela 13 - Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição C de programação de temperatura do forno.

Condição C							
HPAs	T	A	R	HPAs	T	A	R
1	14,811	---		25	49,018	1,623	5,852
2	14,926	---	0,650	26	52,262	---	18,042
3	20,191	1,430	28,485	27	52,396	---	0,659
4	21,061	1,319	4,998	28	54,041	1,164	8,552
5	24,636	1,272	21,477	29	56,080	1,073	12,377
6	25,295	---	4,225	30	57,012	1,058	6,104
7	25,469	---	1,128	31	58,383	1,149	8,818
8	25,802	1,137	1,910	32	61,499	1,178	19,652
9	26,483	---	3,914	33	62,852	---	4,096
10	26,624	---	0,869	34	62,937	---	0,230
11	27,348	---	4,410	35	63,105	---	0,828
12	27,490	---	0,885	36	66,606	1,146	19,840
13	27,762	1,136	1,698	37	70,666	---	---
14	28,016	1,149	1,669	38	70,772	---	---
15	28,891	---	5,733	39	72,471	1,138	7,025
16	29,023	---	0,822	40	72,798	1,203	1,689
17	29,258	1,098	1,455	41	73,216	---	2,004
18	33,826	1,464	24,977	42	73,383	---	0,721
19	41,742	1,265	40,801	43	80,005	---	28,060
20	42,644	---	5,081	44	80,264	---	1,105
21	42,822	---	0,977	45	80,916	1,418	2,575
22	43,213	1,243	2,148	46	81,679	1,358	2,893
23	47,816	---	23,394	47	95,487	1,271	36,217
24	47,919	---	0,492	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: T: tempo de retenção; R: resolução; A: simetria dos picos e C: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno-d<sub>12</sub>, 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno-d<sub>12</sub>, 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.



Tabela 14 - Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição D de programação de temperatura do forno.

Condição D							
HPAs	T	A	R	HPAs	T	A	R
1	12,334			25	38,522	1,246	4,998
2	12,439	---	0,656	26	40,744	---	14,240
3	17,157	1,286	27,410	27	40,834	---	0,480
4	17,964	1,198	4,840	28	41,998	1,191	6,726
5	21,062	1,244	19,866	29	43,390	1,121	10,098
6	21,636	---	4,003	30	44,002	1,081	4,710
7	21,785	---	1,050	31	45,098	1,231	8,201
8	22,071	1,061	1,808	32	47,452	1,130	16,222
9	22,645	---	3,656	33	48,608	---	---
10	22,773	---	0,832	34	48,657	---	---
11	23,439	---	4,105	35	48,802	---	0,702
12	23,579	---	0,843	36	51,352	1,186	15,807
13	23,855	1,072	1,687	37	54,383	---	---
14	24,080	1,088	1,470	38	54,441	0,904	---
15	24,901	---	5,234	39	55,679	1,131	6,204
16	25,029	---	0,785	40	55,917	1,146	1,487
17	25,244	---	1,371	41	56,209	---	1,556
18	28,623	1,284	22,968	42	56,324	---	0,535
19	33,428	1,235	34,717	43	61,949	---	24,056
20	33,993	---	4,170	44	62,149	---	0,770
21	34,111	---	0,818	45	62,793	1,191	2,409
22	34,358	1,258	1,686	46	63,582	1,320	2,970
23	37,596	---	18,960	47	77,282	1,102	38,152
24	37,677	---	0,418	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: T: tempo de retenção; R: resolução; A: simetria dos picos e C: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno-d<sub>12</sub>, 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno-d<sub>12</sub>, 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

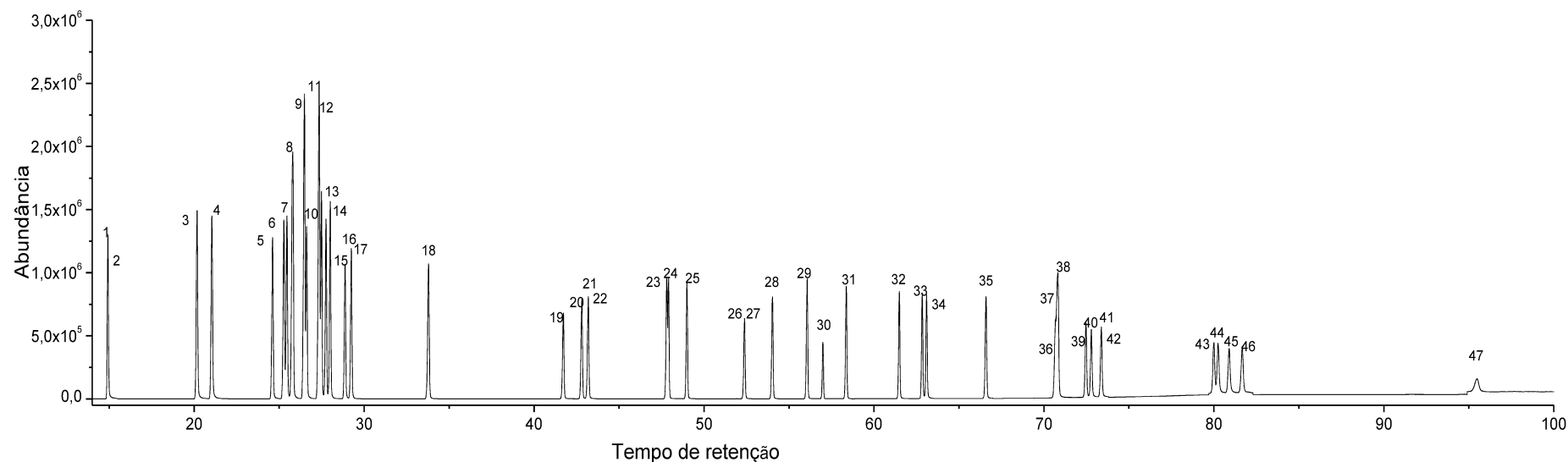
Tabela 15 - Valores obtidos para o tempo de retenção (T), simetria (A) e resolução (R) para a condição E de programação de temperatura do forno.

Condição E							
HPAs	T	A	R	HPAs	T	A	R
1	11,056	---		25	31,355	1,202	4,618
2	11,131	---	0,442	26	33,436	---	14,257
3	14,355	1,425	20,836	27	33,523	---	0,506
4	14,858	1,328	4,003	28	34,629	1,190	6,961
5	16,775	1,375	16,018	29	35,952	1,114	9,895
6	17,181	---	3,516	30	36,536	1,044	4,603
7	17,291	---	0,945	31	37,605	1,086	8,075
8	17,483	1,187	1,510	32	39,880	1,144	16,318
9	17,900	---	3,245	33	40,950	---	---
10	17,993	---	0,743	34	41,005	---	---
11	18,450	---	3,554	35	41,142	---	0,724
12	18,544	---	0,730	36	43,555	1,182	15,943
13	18,752	---	1,648	37	46,350	---	---
14	18,878	---	1,047	38	46,426	0,886	---
15	19,447	---	4,595	39	47,575	1,170	6,103
16	19,547	---	0,794	40	47,795	1,242	1,460
17	19,702	---	1,234	41	48,068	---	1,589
18	22,365	---	20,273	42	48,178	---	0,563
19	26,619	1,252	31,849	43	53,621	---	24,567
20	27,144	---	3,949	44	53,808	---	0,743
21	27,250	---	0,745	45	54,437	1,187	2,417
22	27,486	1,369	1,641	46	55,216	1,237	3,047
23	30,493	---	18,909	47	68,561	1,215	38,474
24	30,572	---	0,411	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: T: tempo de retenção; R: resolução; A: simetria dos picos e C: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno-d<sub>12</sub>, 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno-d<sub>12</sub>, 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

Gráfico 1 - Cromatograma obtido para uma mistura de HPAs a 1 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  no modo SIM empregando a condição C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno- $\text{d}_8$ , 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno- $\text{d}_{10}$ , 17: acenafteno, 18: fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno- $\text{d}_{10}$ , 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno- $\text{d}_{10}$ , 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno, 31: 1-metilpireno, 32: benzo(c)fenantreno, 33: benzo(a)antraceno, 34: acenafteno- $\text{d}_{12}$ , 35: acenafteno, 36: 6-metilcriseno, 37: benzo(b)fluoranteno, 38: benzo(k)fluoranteno e benzo(j)fluoranteno, 39: benzo(e)pireno, 40: benzo(a)pireno, 41: perileno- $\text{d}_{12}$ , 42: perileno, 43: indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, 44: dibenz(a,h)antraceno, 45: benzo(b)acenafteno, 46: benzo(g,h,i)perileno, 47: coroneno.

Após realização da otimização das condições de separação no cromatógrafo, foram iniciados os estudos no *headspace*, os quais constatou-se que apenas trinta dos quarenta e sete HPAs geravam sinal instrumental, em decorrência de efeito da matriz. Por serem compostos lipofílicos, apresentarem elevadas temperaturas de ebulição e baixas pressões de vapor, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de maior peso molecular tendem a se manter solubilizados na matéria orgânica do sedimento. Nesta condição, a constante de distribuição entre a amostra e o *headspace*  $K_{ha} = C_h^\infty / C_a^\infty$  é extremamente baixa, tornando a técnica de extração via *headspace* para esses analitos pouco sensível e limitada. No Gráfico 2 encontra-se o cromatograma obtido para a extração de uma amostra de sedimento fortificada a 20 ng g<sup>-1</sup> dos 30 HPAs.

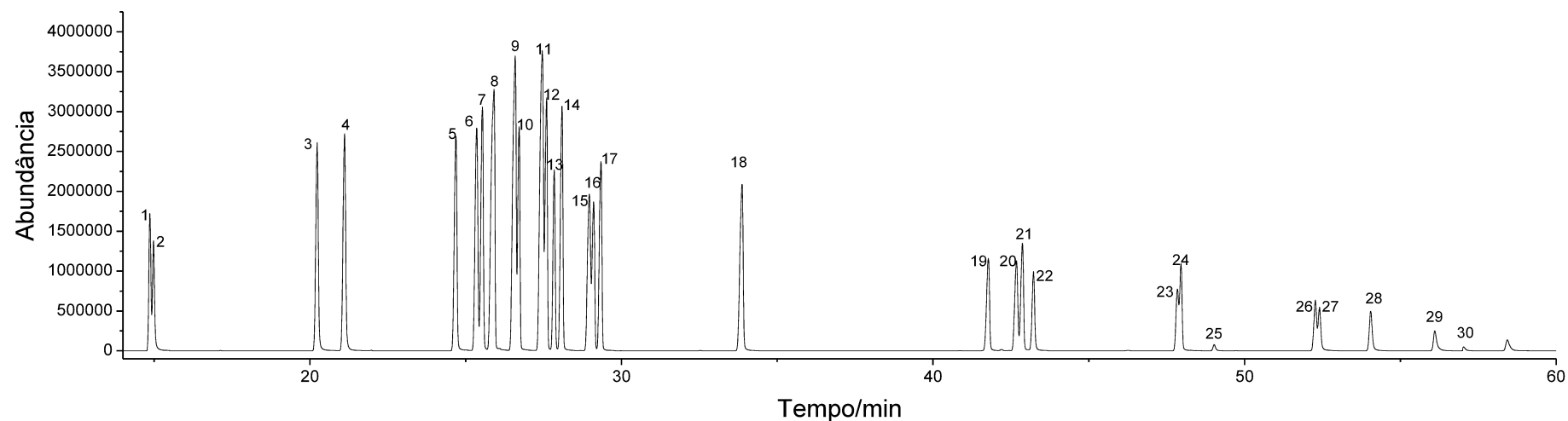
Desta maneira, a condição final otimizada para a separação dos analitos no cromatógrafo foi a condição C, mantida até 60 minutos. Decorrido o tempo necessário para eluição dos 30 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a programação de temperatura do forno foi alterada para aumentar 20 °C min<sup>-1</sup> até atingir 290 °C e permanecer por mais 10 minutos. Na Tabela 16 estão apresentados as condições finais de análise dos HPAs no GC/MS.

Tabela 16 - Condições finais de análise dos HPAs no GC/MS.

Parâmetros de análise	Condições finais utilizadas
GC/MS	GC 2010 da Shimadzu com autoamostrador AOC-5000
Coluna capilar	Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme)
Fibra	PDMS/DVB StableFlex – Supelco de 65 µm espessura
Gás de arraste	Hélio ultra puro.
Fluxo da fase móvel	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Modo de injeção	<i>Splitless</i> , com tempo de amostragem de 1,25 min
Liner	SPME
Deteção	Modo SIM com impacto de elétrons de 70 eV.
Temperatura da fonte de íons	230 °C.
Temperatura do injetor	280 °C.
Temperatura da interface	295 °C
Programação de aquecimento do forno	Condição C (Figura 9)
Tempo total da corrida	60 minutos.

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Gráfico 2 - Cromatograma para amostra de sedimento fortificada com os 47 HPAs extraída via *headspace* utilizando a condição C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno-d<sub>8</sub>, 2: naftaleno, 3: 2-metilnaftaleno, 4: 1-metilnaftaleno, 5: bifenil, 6: 2-etilnaftaleno, 7: 1-etilnaftaleno, 8: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 9: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 10: 1,6-dimetilnaftaleno, 11: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 12: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: acenaftileno, 14: 1,2-dimetilnaftaleno, 15: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: acenafteno-d<sub>10</sub>, 17: acenafteno, 18 : fluoreno, 19: dibenzotiofeno, 20: fenantreno-d<sub>10</sub>, 21: fenantreno, 22: antraceno, 23: 1-metilantraceno, 24: 1-metilfenantreno, 25: 9-metilantraceno, 26: fluoranteno-d<sub>10</sub>, 27: fluoranteno, 28: pireno, 29: 2-metilfluoranteno, 30: reteno.

## 4.2 CURVA ANALÍTICA

As curvas analíticas empregadas para a quantificação dos HPAs nas amostras foram construídas como descrito no item 3.6. Na Tabela 17 estão apresentadas as equações obtidas, os parâmetros de regressão e análise de variância para cada analito. Nos Figuras 7, 8, 9, 10 e 11 estão apresentadas as curvas analíticas obtidas para cada analito sobre a amostra de sedimento coletada na represa de São Pedro.

Os coeficientes de Person obtidos variaram de 0,9711 a 0,9959 indicando um bom ajuste dos pontos amostrais com a curva ajustada. No estudo da linearidade da curva analítica, foi observado pelo gráfico de resíduos que todos os pontos apresentavam-se de forma aleatória, como mostra os gráficos apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e 15. A regressão do modelo foi significativa para todos os analitos ( $F_{cal} \gg F_{tabelado}$ ).

Além disso, a análise de variância (ANOVA) para os modelos de regressão linear apontou que não há evidências significativas para 95% de confiança de falta de ajuste dos modelos ( $F_{cal} \ll F_{tabelado}$ ), como mostra a Tabela 17. No Gráfico 3, encontra-se a sobreposição de uma parte dos cromatogramas obtidos para cada nível de concentração da curva analítica.

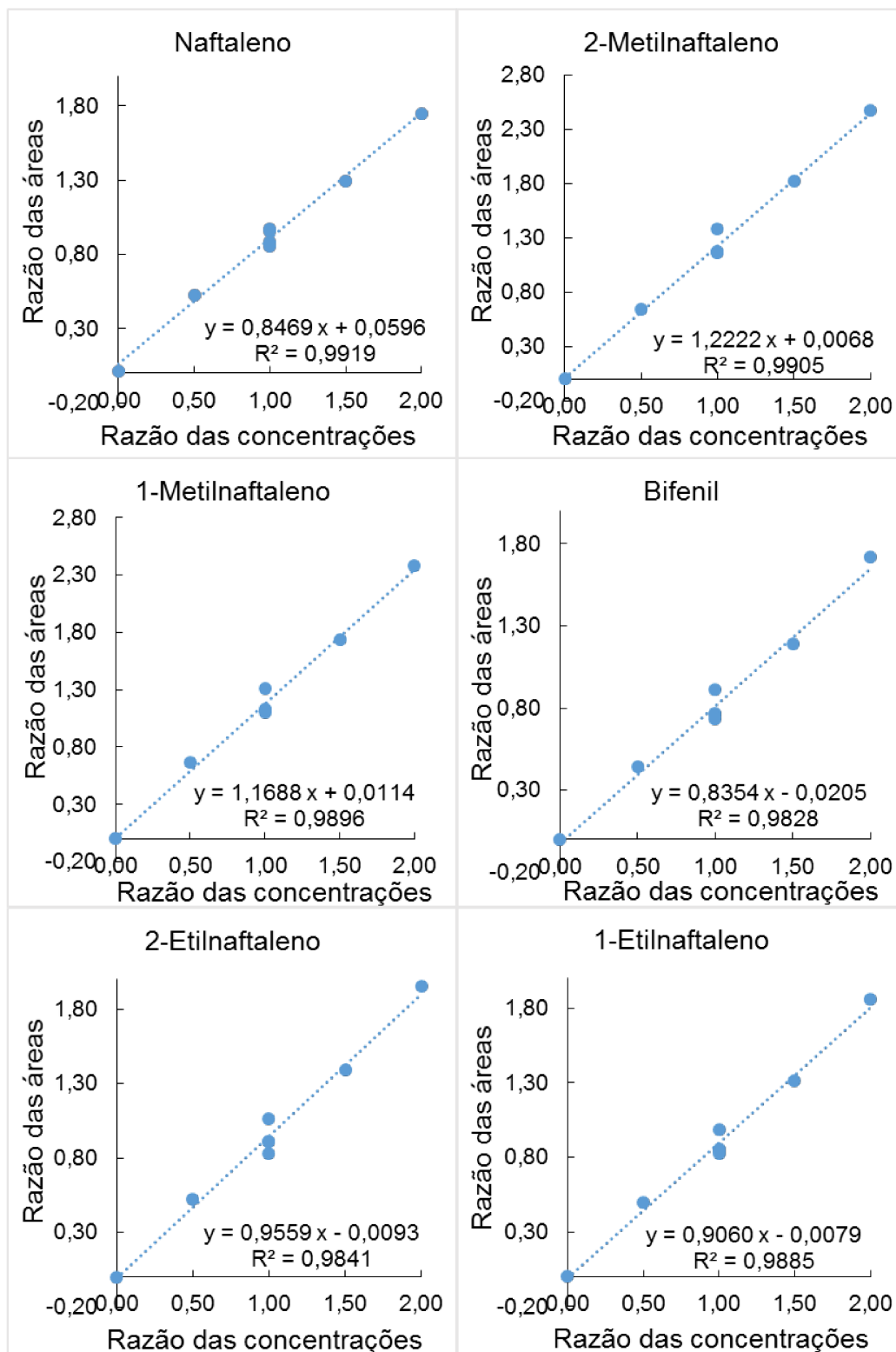
Tabela 17 - Equações das curvas de calibração, análise da regressão linear e análise de variância obtidos para cada analito.

Surrogates	C	Parâmetros da regressão linear			ANOVA
		Equação da curva	C. Pearson	Fcal	Fcal
Naftaleno-d <sub>8</sub>	1	$Y = 0,8469 X + 0,0596$	0,9959	736,23	0,64
	2	$Y = 1,2222 X + 0,0068$	0,9952	627,49	0,05
	3	$Y = 1,1688 X + 0,0114$	0,9948	570,53	0,28
	4	$Y = 0,8354 X - 0,0205$	0,9914	343,78	0,56
	5	$Y = 0,9559 X - 0,0093$	0,9920	372,44	0,30
	6	$Y = 0,906 X - 0,0079$	0,9942	515,74	0,51
	7	$Y = 1,5687 X + 0,0194$	0,9931	433,41	0,35
	8	$Y = 1,4586 X + 0,0366$	0,9935	458,48	0,36
	9	$Y = 0,6600 X + 0,0072$	0,9958	712,91	1,08
	10	$Y = 1,4093 X + 0,0121$	0,9919	365,52	0,45
	11	$Y = 0,7379 X + 0,0095$	0,9942	516,34	0,61
	12	$Y = 0,2703 X - 0,0490$	0,9548	62,03	1,98
	13	$Y = 0,6762 X - 0,0115$	0,9910	328,02	0,73
	14	$Y = 0,414 X - 0,0127$	0,9896	283,58	0,88
Acenafteno-d <sub>10</sub>	15	$Y = 1,2777 X - 0,0240$	0,9958	706,98	0,24
	16	$Y = 0,7416 X - 0,0553$	0,9916	351,89	1,71
	17	$Y = 0,1578 X - 0,0163$	0,9848	192,68	1,35
Fenantreno-d <sub>10</sub>	18	$Y = 1,2145 X + 0,0120$	0,9928	409,72	0,41
	19	$Y = 0,9340 X - 0,1065$	0,9829	170,50	1,16
	20	$Y = 0,3355 X - 0,0252$	0,9922	56,78	0,20
	21	$Y = 0,8571 X - 0,0330$	0,9951	603,56	1,09
	22	$Y = 0,3128 X - 0,0302$	0,9895	283,13	1,80
	23	$Y = 0,1803 X - 0,0002$	0,9735	108,80	2,36
	24	$Y = 0,1301 X - 0,0048$	0,9919	367,60	0,44
	25	$Y = 0,0852 X - 0,0003$	0,9806	149,19	0,06
	26	$Y = 0,0535 X + 0,0007$	0,9711	99,51	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: C: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno. Fcal: F calculado. F crítico regressão (0,05,1,6) = 5,99 e F crítico da falta de ajuste (0,05,3,3) = 9,28. C. Pearson: Coeficiente de Pearson.

Figura 7 - Curvas analíticas para o naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno e 1-etilnaftaleno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.

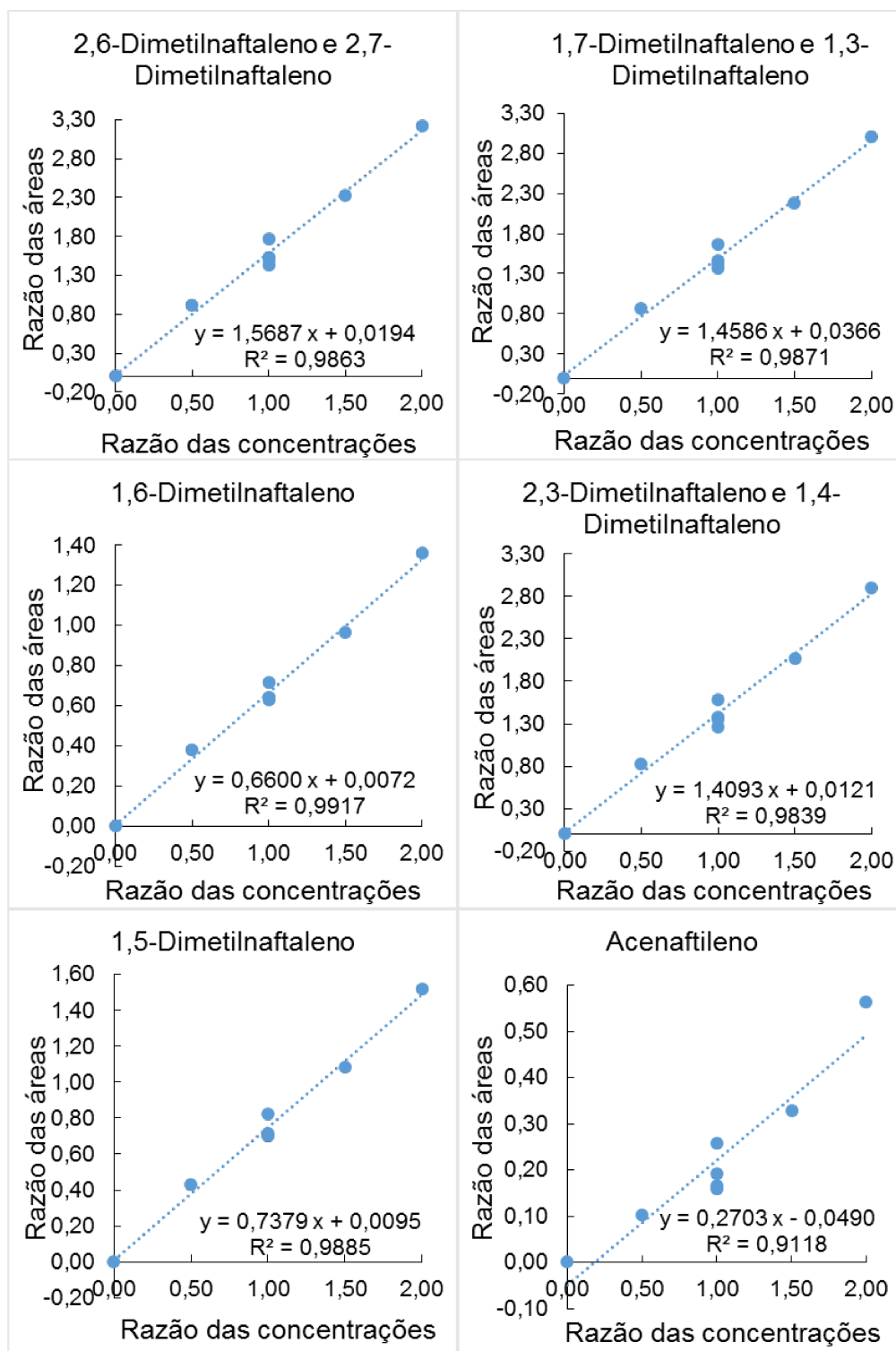


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: y = razão da áreas; x = razão das concentrações e  $R^2$  = coeficiente de correlação.



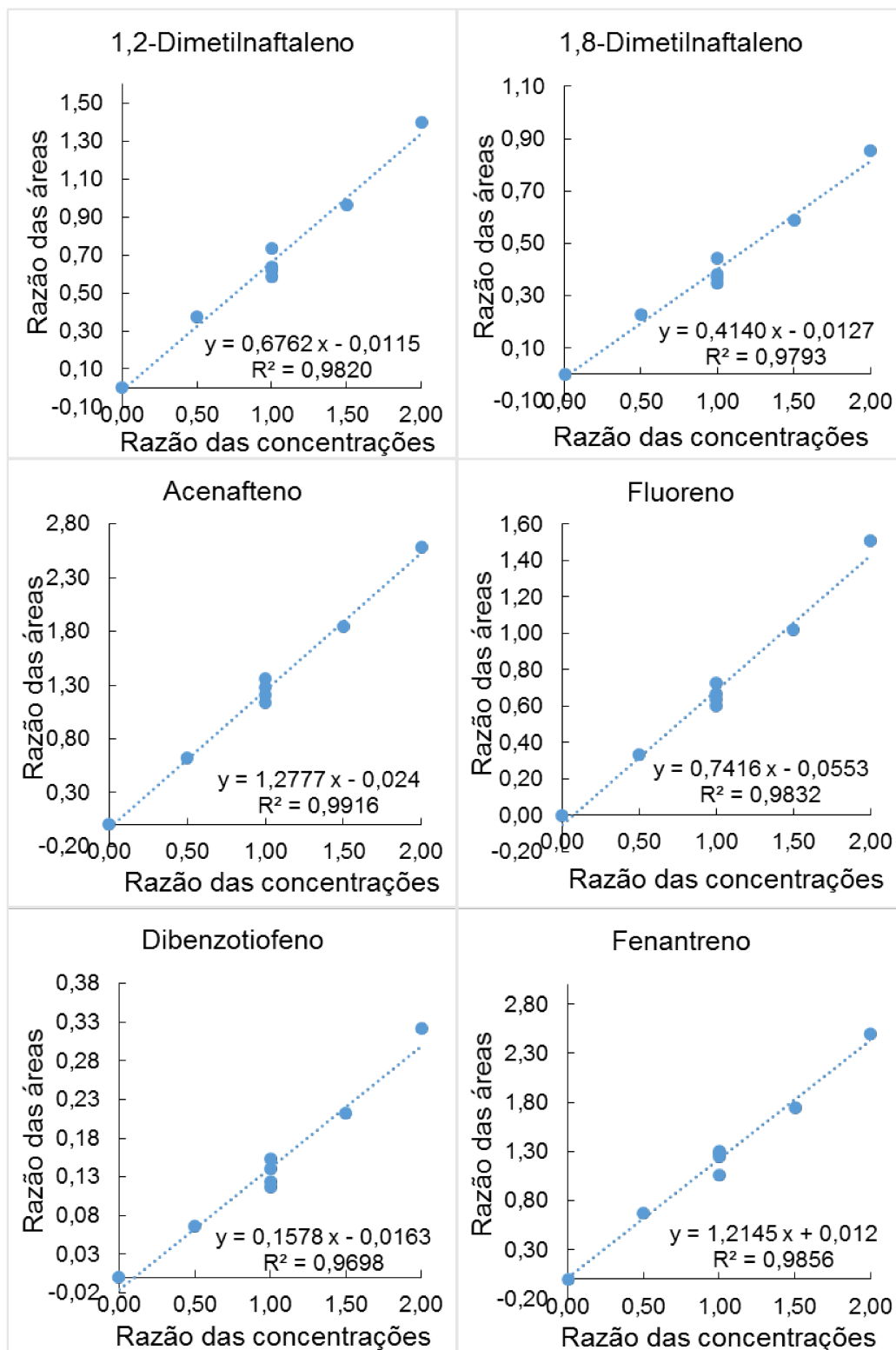
Figura 8 - Curvas analíticas para o 2,6-dimetilnaftaleno / 2,7-dimetilnaftaleno, 1,7-dimetilnaftaleno / 1,3-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno / 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno e acenaftileno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: y = razão da áreas; x = razão das concentrações e  $R^2$  = coeficiente de correlação.

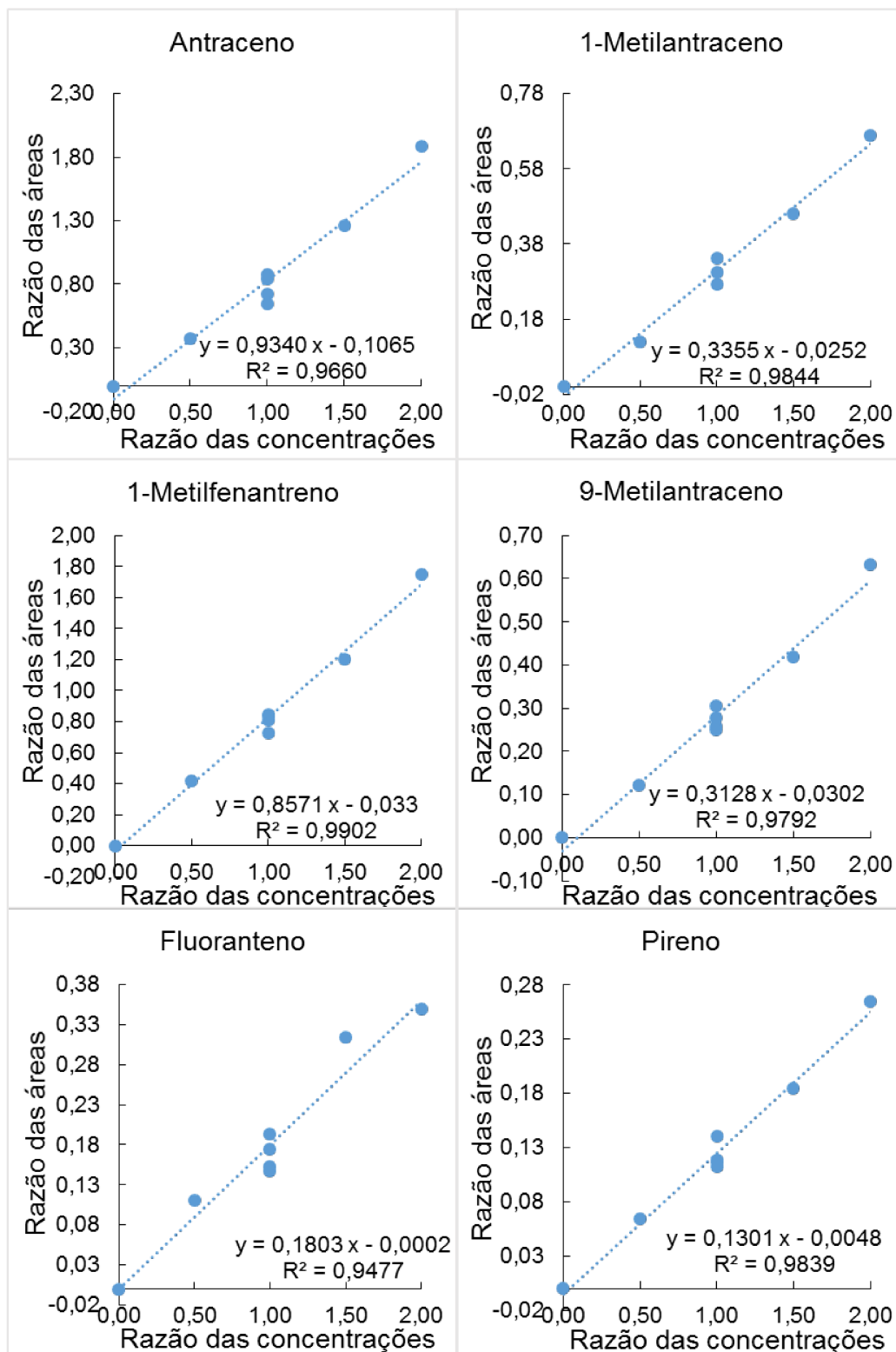
Figura 9 - Curvas analíticas para o 1,2-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, acenafteno, fluoreno, dibenzotiofeno e fenantreno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: y = razão da áreas; x = razão das concentrações e  $R^2$  = coeficiente de correlação.

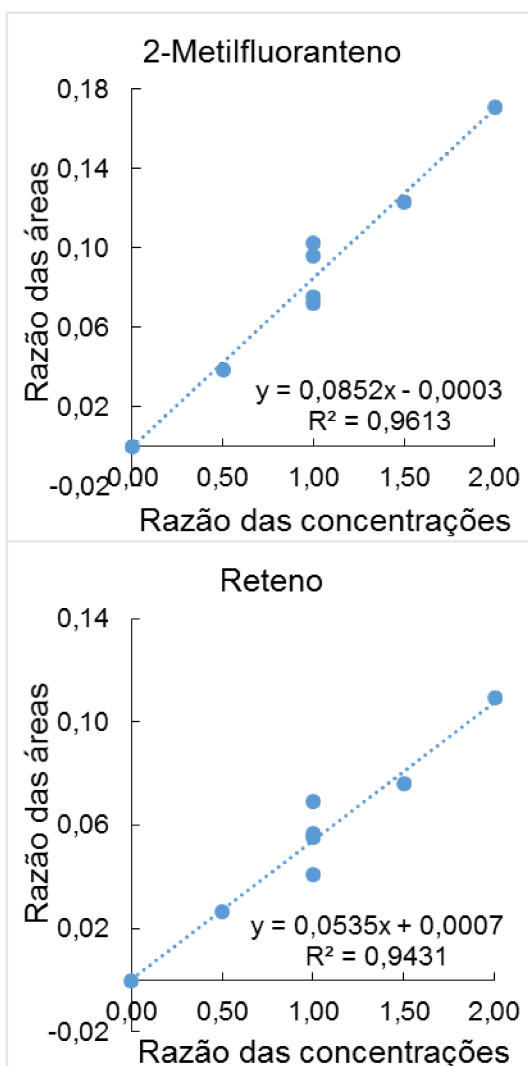
Figura 10 - Curvas analíticas para o antraceno, 1-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 9-metilantraceno, fluoranteno e pireno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: y = razão da áreas; x = razão das concentrações e  $R^2$  = coeficiente de correlação.

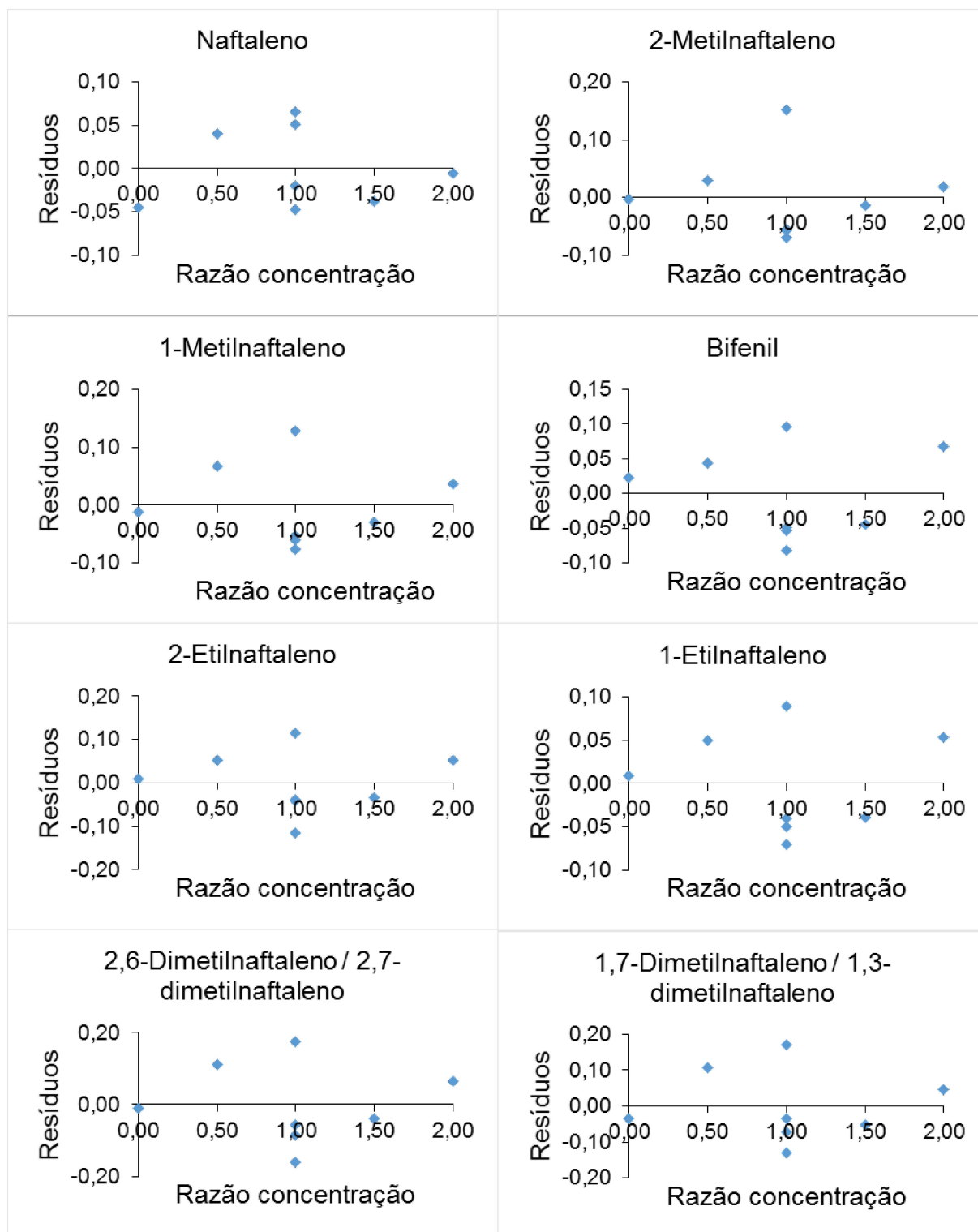
Figura 11 - Curvas analíticas para o 2-metilfluoranteno e reteno para a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

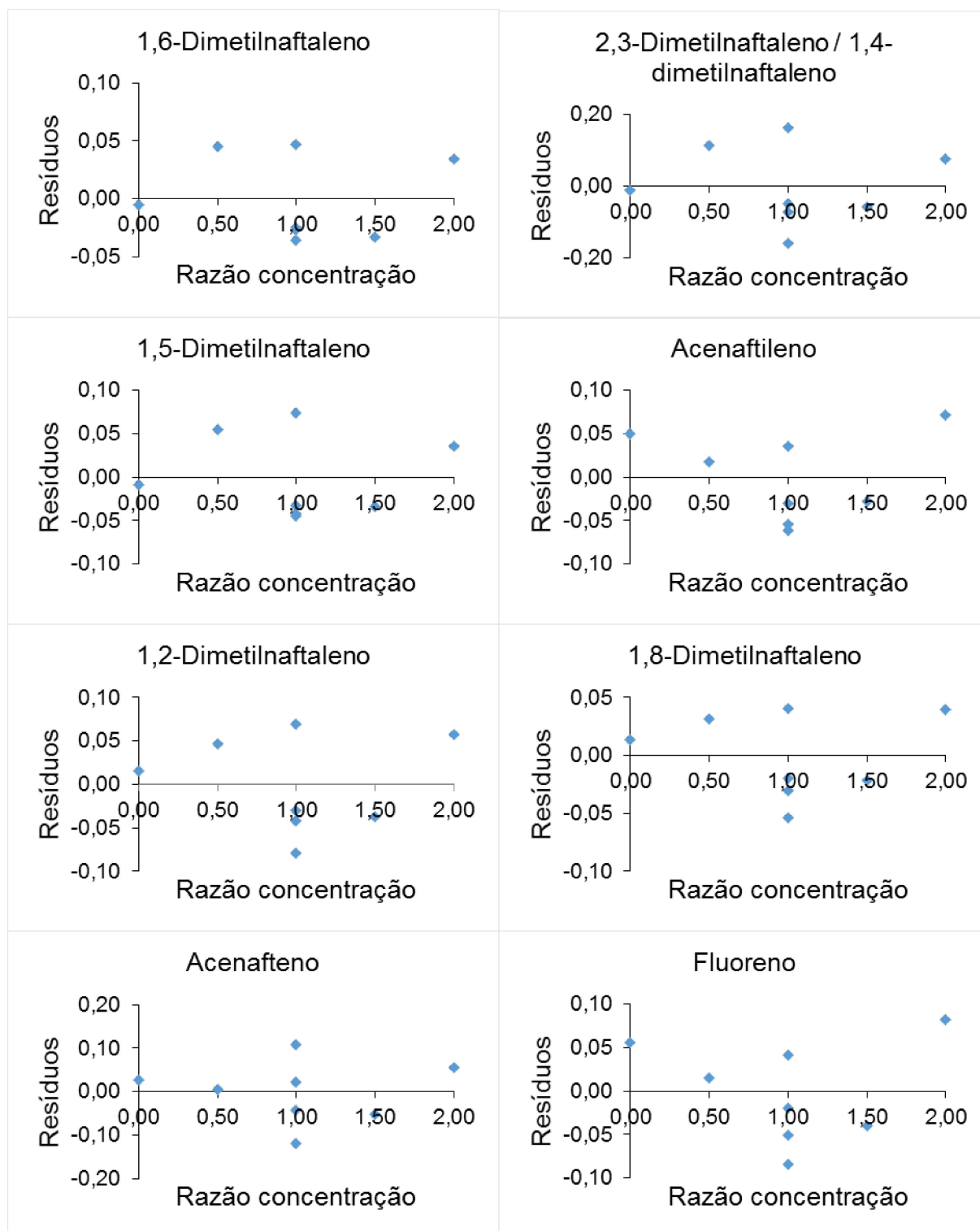
Legenda: y = razão da áreas; x = razão das concentrações e  $R^2$  = coeficiente de correlação.

Figura 12 - Gráficos de resíduos obtidos para o naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno / 2,7-dimetilnaftaleno e 1,7-dimetilnaftaleno / 1,3-dimetilnaftaleno sobre o sedimento da represa de São Pedro.



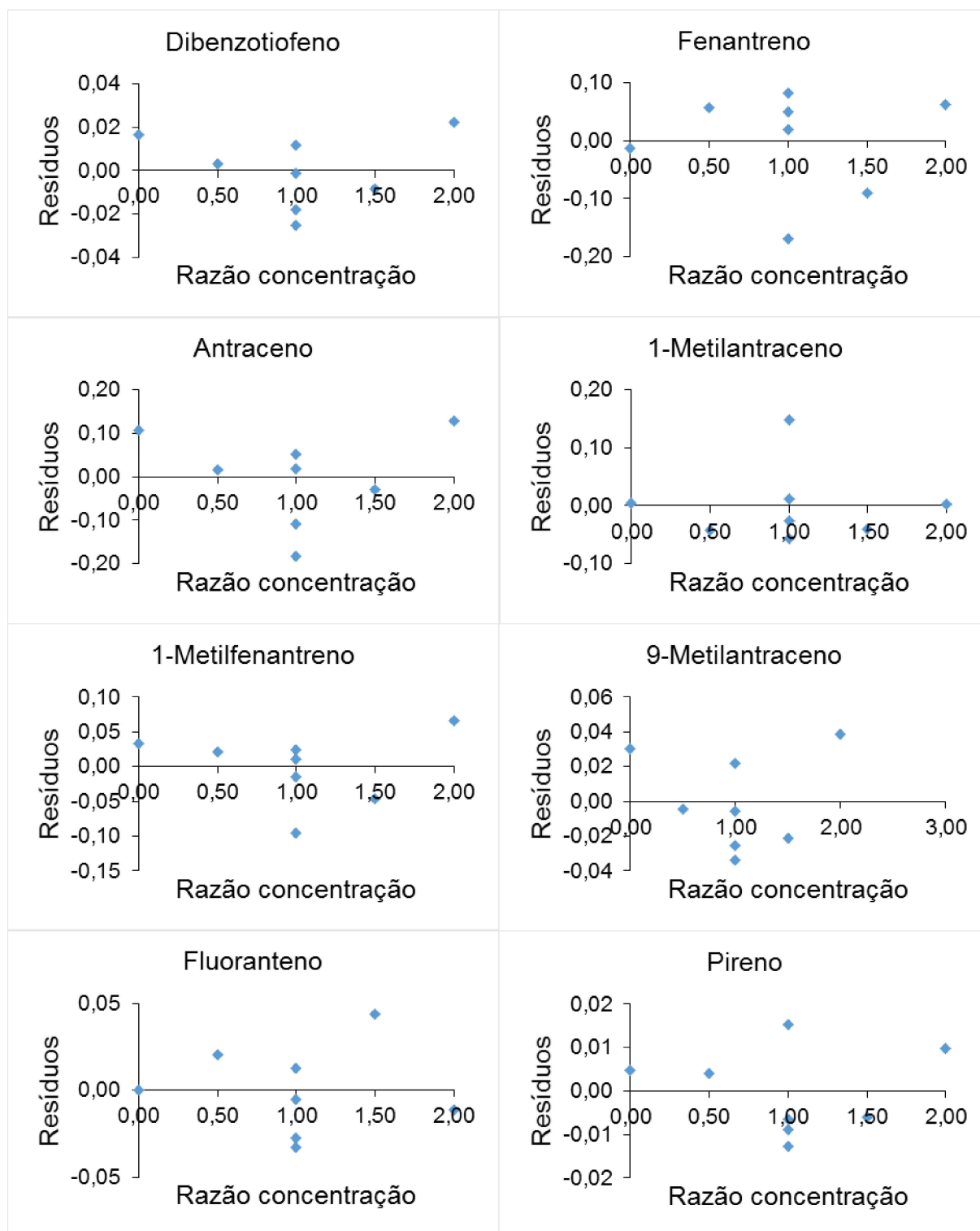
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 13 - Gráficos de resíduos obtidos para o 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno, acenaftileno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, acenafteno e fluoreno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



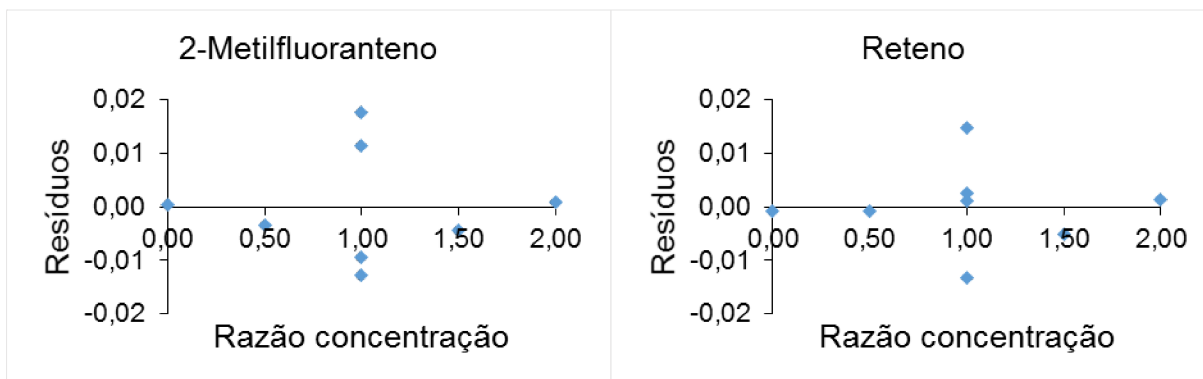
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 14 - Gráficos de resíduos para o dibenzotiofeno, fenantreno, antraceno, 1-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 9-metilantraceno, fluoranteno e pireno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



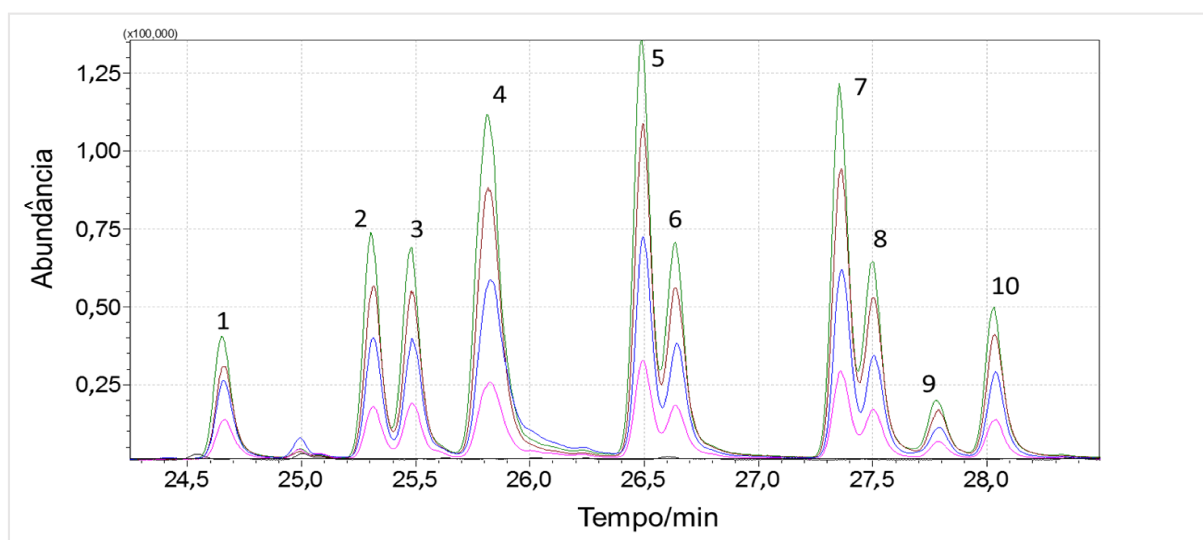
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 15 - Gráficos de resíduos obtidos para o 2-metilfluoranteno e reteno sobre a amostra de sedimento da represa de São Pedro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Gráfico 3 - Sobreposição de uma parte dos cromatogramas para a curva analítica.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: bifenil, 2: 2-etilnaftaleno, 3: 1-etilnaftaleno, 4: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 5: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 6: 1,6-dimetilnaftaleno, 7: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 8: 1,5-dimetilnaftaleno, 9: acenaftileno, 10: 1,2-dimetilnaftaleno. Preto – Cromatograma para 0 ng g<sup>-1</sup>, Rosa - Cromatograma para 10 ng g<sup>-1</sup>, Azul - Cromatograma para 20 ng g<sup>-1</sup>, Vinho - Cromatograma para 30 ng g<sup>-1</sup> e Verde - Cromatograma para 40 ng g<sup>-1</sup>.



#### 4.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO DOS HPAS POR HS-SPME-GC-MS

Na extração via *headspace*, fatores como o tempo de sorção e desorção dos analitos na fibra, temperatura de extração, agitação, massa da amostra, volume de solvente para a extração, tempo de extração, tipo de fibra e tipo de solvente usado na extração, são alguns dos parâmetros que podem influenciar a resposta analítica durante a extração.

Realizar a otimização das condições de análise univariada para essa gama de fatores se torna inviável, pois aumenta o custo de análise com gastos com materiais, possui baixa frequência analítica e nesse modo, não é possível avaliar os efeitos sobre a resposta analítica para dois ou mais fatores. Neste contexto, o uso de planejamento de experimentos permite um estudo multivariado, o qual resulta em uma diminuição expressiva do número de experimentos a serem realizados na otimização do método de extração.

Além disso, permite avaliação dos efeitos sobre a resposta analítica para a interação de dois ou mais fatores. Permitindo assim, uma maior amplitude de exploração do comportamento da resposta analítica frente às diferentes mudanças dos fatores em estudo. Contudo, quando o sistema possui muitos fatores a serem otimizados, o uso de planejamentos de experimentos fica restrito a planejamentos que visam um número menor de experimentos a serem realizados, o que reduz a quantidade de informações obtidas, como por exemplo o uso de planejamentos fatoriais fracionários (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A determinação de alguns HPAs via *headspace* já é reportada na literatura por alguns autores e nos trabalhos o uso da fibra recoberta com dimetilsiloxano (PDMS) apresenta resultados satisfatórios em comparação com as demais fibras (WEI; JEN, 2007).

Com base nessas informações, neste trabalho optou-se por otimizar as condições de extração dos HPAs em amostras de sedimento via *headspace* no modo multivariado, estudando os fatores: temperatura de extração, tempo de extração, massa da amostra e volume de solvente. A velocidade de agitação foi mantida constante a 300 rpm durante os experimentos.

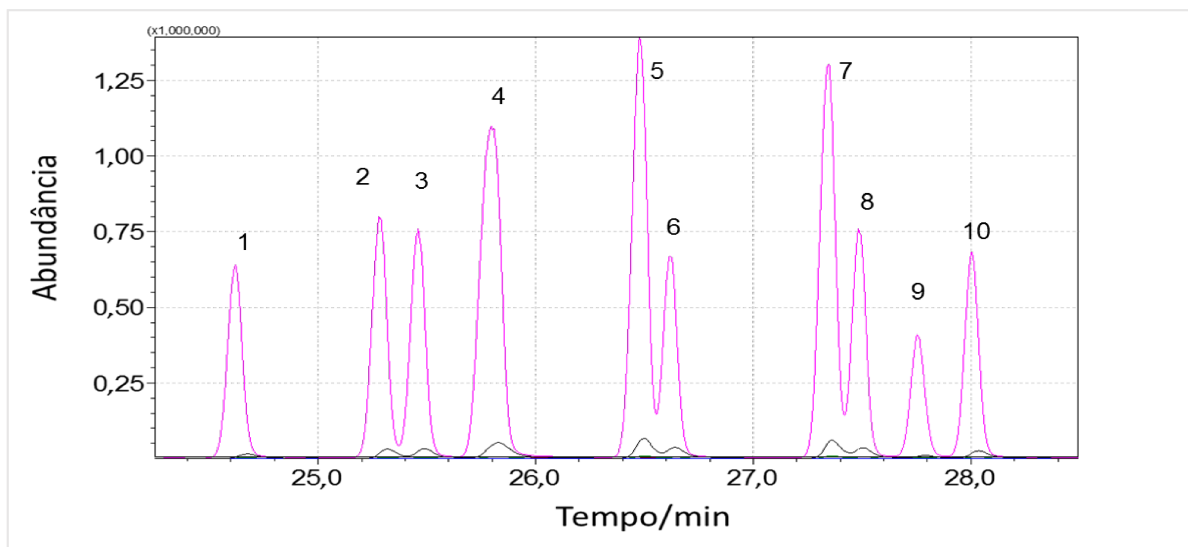
O tipo de solvente extrator e tempo de sorção foram escolhidos com base em estudos univariados. O tempo de desorção foi estabelecido como sendo de um minuto, uma vez que este processo ocorre em frações de segundos no injetor do cromatógrafo.

Inicialmente foi realizado o estudo para verificar qual solvente de extração no *headspace* apresentaria melhor eficiência para a extração dos HPAs nas amostras de sedimento, como descrito no item 3.7. Os cromatogramas obtidos para cada uma das condições testadas com diferentes solventes mostraram que o uso da solução de cloreto de sódio a 30 % (m/v) apresentou melhores resultados frente às demais condições empregando solventes orgânicos.

O motivo possível para tal comportamento pode estar atrelado à alta volatilidade dos solventes orgânicos e à baixa concentração dos analitos na amostra que se apresentam na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ , dificultado a competição pela fase estacionária da fibra. No Gráfico 4 está apresentada a sobreposição de uma parte dos cromatogramas obtidos para cada condição com os solventes empregados na extração.

Definido o tipo de solvente a ser utilizado nas extrações via *headspace*, foi realizado estudo multivariado, aplicando-se um planejamento de experimentos fatorial  $2^4$  completo para estimar o comportamento do sinal dos analitos frente às condições de tempo de extração, massa da amostra, volume de solução de cloreto de sódio a 30 % (m/v) e da temperatura de extração. Na Tabela 18, encontra-se disponível os valores de soma das áreas obtidas para cada analito em cada experimento realizado.

Gráfico 4 - Sobreposição de uma parte dos cromatogramas.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: Cromatogramas: Azul (n-hexano); Preto (acetona); Rosa (diclorometano) e Vinho (solução de cloreto de sódio 30% m/v). HPAs - 1: bifenil, 2: 2-etilnaftaleno, 3: 1-etilnaftaleno, 4: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 5: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 6: 1,6-dimetilnaftaleno, 7: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 8: 1,5-dimetilnaftaleno, 9: acenaftileno, 10: 1,2-dimetilnaftaleno.

Tabela 18 - Valores de área obtidos para cada experimento do planejamento fatorial  $2^4$  com cinco réplicas no ponto central.

Experimento	X <sub>1</sub> /g	X <sub>2</sub> /min	X <sub>3</sub> /°C	X <sub>4</sub> /mL	Soma das áreas
1	3	20	70	4	25887858
2	5	20	70	4	23830619
3	3	60	70	4	31601229
4	5	60	70	4	33123322
5	3	20	90	4	41973006
6	5	20	90	4	52182890
7	3	60	90	4	54139173
8	5	60	90	4	72021168
9	3	20	70	5	25983214
10	5	20	70	5	23471083
11	3	60	70	5	28282453
12	5	60	70	5	35006440
13	3	20	90	5	48462494
14	5	20	90	5	48278319
15	3	60	90	5	52374256
16	5	60	90	5	53776233
17	4	40	80	4,5	48115105
18	4	40	80	4,5	40830674
19	4	40	80	4,5	39952198
20	4	40	80	4,5	36968411
21	4	40	80	4,5	40654170

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: X<sub>1</sub>: massa da amostra / g; X<sub>2</sub>: tempo de extração / min; X<sub>3</sub>: temperatura de extração / °C; X<sub>4</sub>: volume da solução extratora / mL.

Com base nos valores do somatório das áreas obtidas para cada analito em cada experimento, foi realizada a construção do modelo de resposta para a soma das áreas dos analitos, regida pela Equação 7 abaixo:

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Equação 7})$$

Os coeficientes do modelo foram calculados pela expressão  $\beta = (X^T X)^{-1} (X^T Y)$  e seus respectivos erros pela expressão  $V(\beta) = (X^T X)^{-1} \sigma^2$  (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Na Tabela 19, estão apresentados os valores calculados para os coeficientes, seus erros e o  $t_2^\alpha$  para cada fator e suas interações.

Com base nos valores apresentados, pode-se observar que os fatores  $b_2$  (tempo de extração) e  $b_3$  (temperatura de extração) foram as variáveis que se mostraram significativas a 95 % de confiança para o modelo, pois seus valores de  $t_2^\alpha$  calculados foram maiores que o  $t_{(0,05;4)}$  crítico. Os demais fatores e suas interações não se mostraram significativos a 95 % de confiança.

Tabela 19 - Valores dos coeficientes, seus respectivos erros e valores de  $t_2^\alpha$ .

Fatores	Coeficientes	Erro dos coeficientes	$ t_2^\alpha $
$b_0$	40805443	897497	45,46
$b_1$	2061649	1028212	2,00
$b_2$	4390924	1028212	4,27
$b_3$	12251332	1028212	11,91
$b_4$	-1195298	1028212	1,16
$b_{12}$	1379607	1028212	1,34
$b_{13}$	1602060	1028212	1,55
$b_{14}$	-1382942	1028212	1,34
$b_{23}$	785840	1028212	0,76
$b_{24}$	-1485390	1028212	1,44
$b_{34}$	-982818	1028212	0,95
$b_{123}$	-222324	1028212	0,21
$b_{124}$	-26823	1028212	0,02
$b_{234}$	-1338955	1028212	1,30
$b_{341}$	-1976317	1028212	1,92
$b_{1234}$	-733921	1028212	0,71

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda:  $t_{\text{crítico}} (0,05;4) = 2,77$ .

Além dos cálculos dos coeficientes do modelo e de seus erros, foi realizada análise de variâncias (ANOVA) para verificação do ajuste do modelo. Os valores da soma quadrática da falta de ajuste ( $SQ_{faj}$ ), soma quadrática do erro puro ( $SQ_{ep}$ ), média quadrática da falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) e média quadrática do erro puro ( $MQ_{ep}$ ) estão apresentados na Tabela 20. O desvio padrão relativo de 9,95 % foi calculado através das quintuplicatas do ponto central e indica uma boa precisão da análise, visto que, o erro experimental esperado para os HPAs na concentração de  $ng\ g^{-1}$  é de 35% (HORWITZ *et al.* 1982).

Tabela 20 - Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido.

$SQ_{faj}$	$SQ_{ep}$	$MQ_{faj}$	$MQ_{ep}$	$F_{calc}$	$F_{crítico}$
$1,63 \times 10^{12}$	$6,76 \times 10^{13}$	$1,63 \times 10^{12}$	$1,69 \times 10^{13}$	0,096	7,700

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

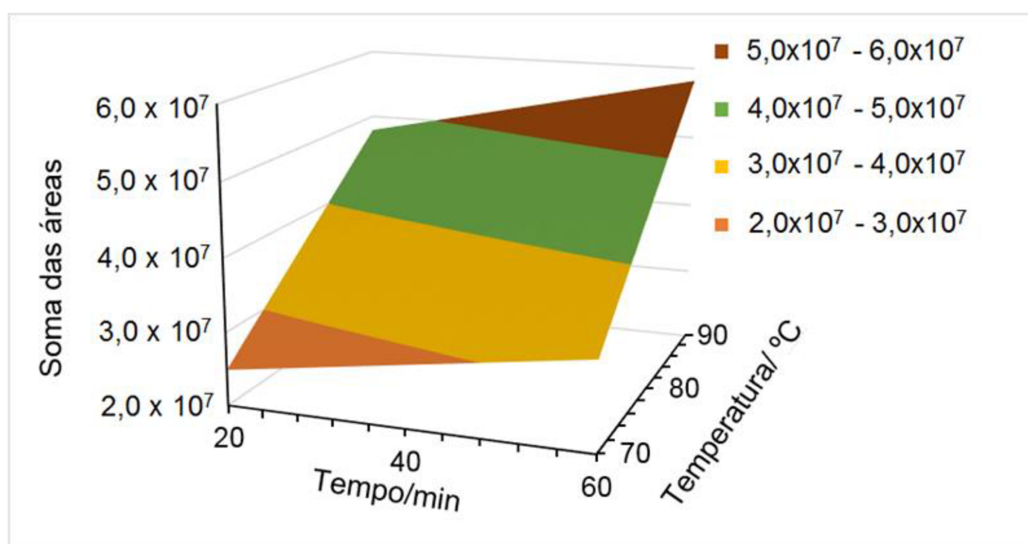
O valor de  $F_{calculado}$  foi menor que o de  $F_{crítico}$  a 95 % de confiança, indicando que não há evidências de falta de ajuste do modelo de resposta. Para a avaliação do comportamento do modelo de previsão frente às variáveis estudadas, foram construídas superfícies de respostas sobre os dois fatores (tempo e temperatura de extração) que se mostraram significativos para o modelo. No Gráfico 5 está apresentado a superfície de resposta que mostra a soma de áreas prevista em função da temperatura e tempo de extração, quando a massa e o volume são fixados em zero.

Outras superfícies foram construídas levando em consideração a combinação dos níveis para cada fator. Contudo, todas apresentaram o mesmo perfil de resposta, indicando que para uma maior temperatura e tempo de extração, maior a resposta obtida.

Com base nos resultados apresentados, a massa da amostra e o volume de solução de cloreto de sódio foram fatores não significativos, o que sugere o uso de seus níveis mais baixos para o processo de extração dos HPAs do sedimento via *headspace*. Apesar disso, foi escolhido o nível mais alto de massa de amostra para ser empregada nas extrações, visto que a concentração dos HPAs nas amostras é muito baixa, na ordem de  $ng\ g^{-1}$ . Além disso, uma maior massa de amostra conterà

uma maior massa do analito, o que pode auxiliar na detecção ou quantificação do mesmo.

Gráfico 5 - Superfície de resposta apresenta a soma das áreas dos HPAs em função da temperatura e do tempo de extração.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: Volume/massa de amostra (0:0).

Assim como a massa da amostra, o volume de solução de cloreto de sódio a 30 % (m/v) não foi significativo para o modelo gerado. Escolheu-se aplicar seu nível máximo nos experimentos pois as amostras de sedimento possuem granulometrias distintas o que leva a uma variação do volume que elas ocupam mesmo tendo a massa fixada. Para evitar que alguma amostra não ficasse completamente coberta pela solução de cloreto de sódio, foi estabelecido o uso do volume de 5 mL para as extrações das amostras.

Como observado anteriormente, as variáveis tempo e temperatura de extração mostraram-se significativas para o modelo e as superfícies de resposta indicam que para uma maior temperatura de extração e maior tempo, maior será a resposta obtida. Neste contexto, foi realizado o planejamento fatorial  $3^2$  com quadruplicatas no ponto central para otimizar as melhores condições de temperatura e tempo de extração, fixando-se a massa da amostra em 5 g e o volume de solução de cloreto de sódio em 5 mL. Os experimentos foram realizados como descrito no item 3.7 e na Tabela 21 estão apresentados os valores de soma das áreas dos HPAs para cada ensaio.

Tabela 21 - Condições e a soma de área obtida para cada ensaio do planejamento fatorial  $3^2$  com quadruplicatas no ponto central.

Experimentos	X1/ °C	X2/ min	Soma das áreas
1	70	60	33363939
2	70	100	36453916
3	70	80	37116862
4	90	60	75680643
5	90	100	71148368
6	90	80	60970679
7	80	100	51318115
8	80	60	36375811
9	80	80	43483695
10	80	80	47281582
11	80	80	41209307
12	80	80	43446472

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Assim como para planejamento anterior, foi gerado o modelo a partir dos valores de áreas obtidos. Os valores dos coeficientes de seus erros estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores dos coeficientes, seus respectivos erros e valores de  $t_2^\alpha$ .

Fatores	Coeficientes	Erro dos Coef.	$ t_2^\alpha $
b0	43000889	1150057	37,39
b1	16810828	1028643	16,34
b2	2250000	1028643	2,18
b11	7751630	1542964	5,02
b22	2554822	1542964	1,65
b12	-1905562	1259825	1,51

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda:  $t_{\text{crítico}} (0,05,3) = 3,18$ .

O modelo obtido propõe que o fator 1 e sua interação quadrática apresenta evidências a 95 % de confiança que é significativa para o modelo, pois o  $t_2^\alpha$  calculado foi maior que o t crítico de 3,18. Além dos coeficientes e de seus erros foi realizada análise de variâncias (ANOVA) para verificar o ajuste do modelo. Os parâmetros da ANOVA estão mostrados na Tabela 23 e pode-se observar que o modelo não apresentou evidências de falta de ajuste a 95 % de confiança, pois o  $F_{\text{calculado}}$  foi menor que  $F_{\text{tabelado}}$ .

Tabela 23 - Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido.

$SQ_{faj}$	$SQ_{ep}$	$MQ_{faj}$	$MQ_{ep}$	$F_{calc}$	$F_{crítico}$
$1,70 \times 10^{14}$	$1,90 \times 10^9$	$5,69 \times 10^{13}$	$6,34 \times 10^{12}$	8,971	9,277

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Como o modelo não apresentou falta de ajuste foi construída a superfície de resposta da soma das áreas dos HPAs em função da temperatura e tempo de extração.

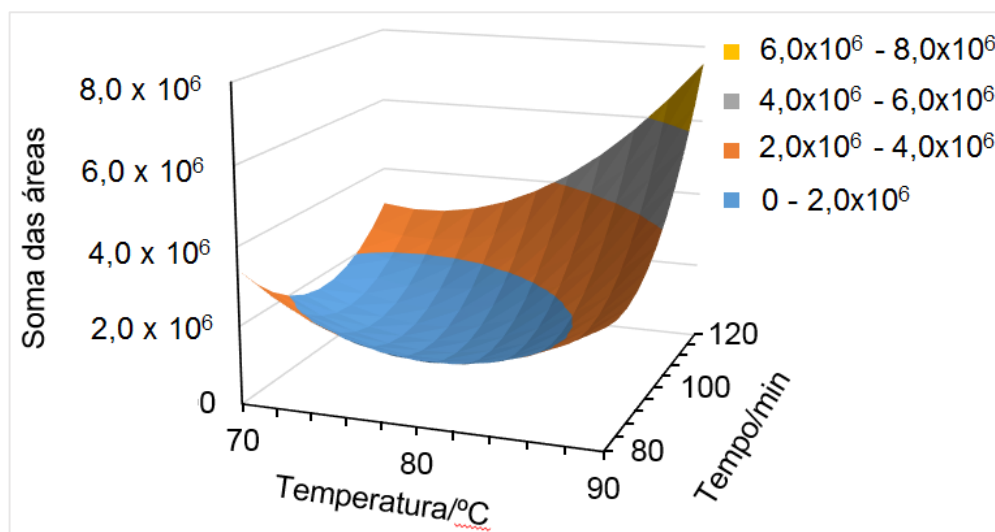
A superfície de resposta apresentada no Gráfico 6, mostra o ápice de resposta para uma maior temperatura e tempo de extração. Além disso, pode-se observar que o perfil do modelo da superfície de resposta sugere que a condição de máxima resposta não foi alcançada, o que prejudica em visualizar se as condições usadas são as mais adequadas para se realizar a extração dos HPAs nas amostras de sedimento utilizando o *headspace*.

A temperatura mostrou-se ser um fator significativo para o modelo e seu efeito sobre o mesmo é 7,5 vezes maior que o efeito do tempo de extração sobre o modelo. Esse comportamento do efeito da temperatura sobre o modelo pode estar se sobrepondo sobre o efeito do tempo de extração e por este motivo, a superfície de resposta mostra um crescimento do sinal para um tempo maior de extração. Assim, para tentar visualizar uma condição de extração em que o sinal se mostre mais estável, foi realizado o delineamento composto central rotacional  $2^3$  com triplicata no ponto central, como apresentado no item 3.5.

Apesar dos modelos anteriores indicarem que para 90 ° C obtém-se melhores sinais, foi observado que na borda do frasco de extração estava ocorrendo condensação de água, fenômeno não desejável, uma vez que, a água pode arrastar impurezas não voláteis para a fase estacionária da fibra.



Gráfico 6 - Superfície de resposta obtida para o planejamento de experimentos  $3^2$  com quadruplicatas no ponto central.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Assim, foi realizado novo planejamento fixando-se a temperatura de extração em 80 ° C, na qual não foi observada condensação de água em nenhuma região do frasco de extração. Para otimizar o tempo de extração, que no modelo anterior sugere um tempo maior que 120 minutos, foi realizado o delineamento composto central  $2^3$  com triplicata no ponto central (DCCR), descrito no item 3.5. Uma das vantagens do uso do planejamento composto central é sua versatilidade de trabalho. Por ser constituído por um planejamento fatorial completo  $2^3$  e 6 pontos axiais e pontos centrais, o mesmo pode ser convertido para um planejamento fatorial  $2^3$  completo caso o modelo quadrático gerado não seja satisfatório (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Para tentar diminuir o tempo de extração proposto pelos modelos anteriores foi inserido o fator velocidade de agitação pois até o momento estava fixada em 300 rpm e uma maior velocidade de agitação pode auxiliar na homogeneização da temperatura do sistema e consequente diminuição do tempo para atingir o tempo de equilíbrio.

No delineamento composto central rotacional  $2^3$  com triplicata no ponto central foram estudados os fatores tempo de extração, volume de solução de cloreto de sódio a 30 % (m/v) e velocidade de agitação. Investigou-se novamente o volume da solução de cloreto de sódio pois com uma velocidade de agitação maior, o sedimento pode ficar exposto (não totalmente coberto pela solução salina) durante a extração.

Na Tabela 24 estão apresentados os valores de soma de áreas obtidos para cada experimento realizado no delineamento composto central rotacional  $2^3$  com triplicata no ponto central.

Tabela 24 - Soma de área obtida para os analitos em cada experimento do DCCR e os fatores e seus níveis empregados.

Ensaio	Tempo $X_1$ /min	Agitação $X_2$ /rpm	Volume $X_3$ /mL	Soma das áreas
1	80	400	5	832942
2	80	300	5	1315984
3	80	400	4	881583
4	80	300	4	1553325
5	60	400	5	1135380
6	60	300	5	1405923
7	60	400	4	832386
8	60	300	4	1163078
9	70	400	5,34	1397887
10	70	400	3,66	1345336
11	70	434	4,5	1486545
12	70	266	4,5	1688204
13	86,8	350	4,5	1546609
14	53,2	350	4,5	1757971
15	70	350	4,5	1253733
16	70	350	4,5	1370047
17	70	350	4,5	1529654

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: Condições da análise - Temperatura de extração: 80 °C; massa de amostra: 5 g; Tempo de sorção: 5 minutos; tempo de desorção: 1 minuto.

O experimento 14 apresentou maior soma de áreas para os HPAs, empregando menor tempo de extração, velocidade de agitação em 400 rpm e volume de 4,5 mL. O desvio padrão relativo obtido para este estudo foi de 10 % enquadrando-se dentro do limite de 35 % segundo HORWITZ *et al.*, 1982. Na Tabela 22 estão apresentados os valores obtidos dos coeficientes e erros para cada fator e suas interações.

Os fatores estudados e suas interações não apresentaram evidências de significância para o modelo a 95 % de confiança, como pode-se observar pelos valores de  $t_{\text{calculado}}$  na Tabela 25. Isso sugere que as condições a serem aplicadas para extração dos HPAs nas amostras de sedimento possuam os menores níveis aplicados nos fatores do planejamento. Os parâmetros da análise de variância (ANOVA) estão apresentados na Tabela 26. Pode-se observar que não há evidências significativas de

falta de ajuste do modelo a 95 % de confiança, pois o F calculado foi menor que o F tabelado.

Tabela 25 - Valores dos coeficientes, erros e  $t_{2\alpha}$  obtidos para os fatores e suas interações.

Fatores	Coeficientes	Erro dos Coeficientes	$ t_2^\alpha $
$b_o$	1411587	79810	17,687
$b_1$	-22574	37501	0,602
$b_2$	-153524	37501	4,094
$b_3$	25515	37501	0,680
$b_{12}$	-69194	48976	1,413
$b_{13}$	-103978	48976	2,123
$b_{23}$	31106	48976	0,635
$b_{11}$	4162	41314	0,101
$b_{22}$	-18838	41314	0,456
$b_{33}$	-95284	41314	2,306
$b_{123}$	16069	48976	0,328

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda:  $t_{\text{crítico}}(0,05,2) = 4,30$ .

Tabela 26 - Valores da ANOVA para avaliar o ajuste do modelo obtido no DCCR.

$SQ_{faj}$	$SQ_{ep}$	$MQ_{faj}$	$MQ_{ep}$	$F_{\text{calc}}$	$F_{\text{crítico}}$
$6,26 \times 10^{11}$	$3,84 \times 10^{10}$	$1,57 \times 10^{11}$	$1,92 \times 10^{10}$	8,16	19,20

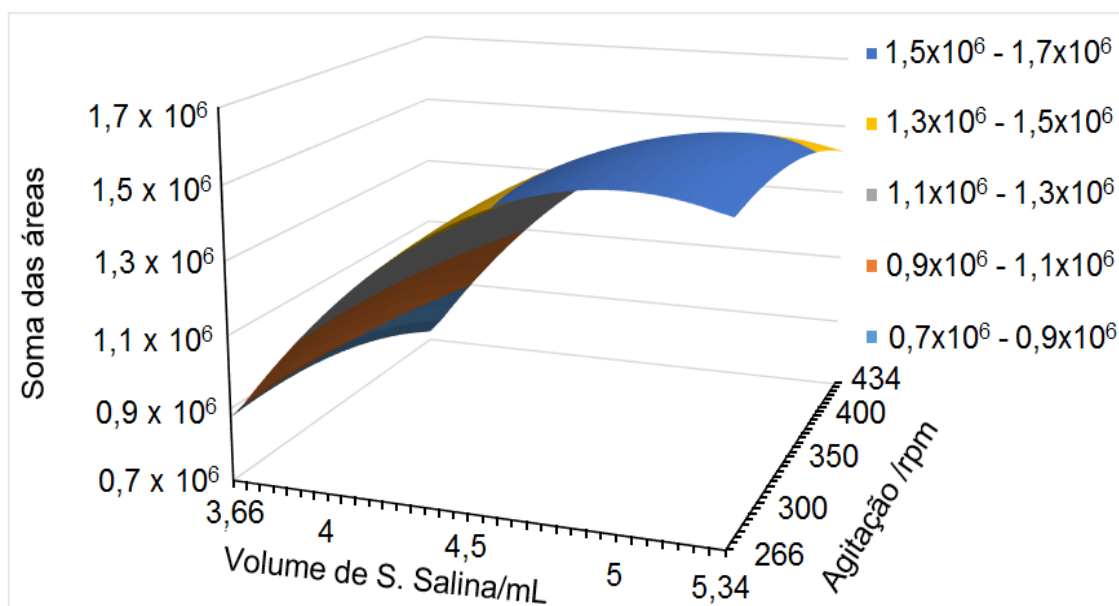
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Baseando-se no modelo obtido, foram construídas superfícies de respostas para avaliar o perfil de sinal obtido em função dos fatores estudados. Observando a superfície de resposta apresentada no Gráfico 7 quando o tempo de extração está fixado no menor nível (-1,69), temos a soma das áreas dos HPAs em função da velocidade de agitação e do volume de solução salina, que apresenta um perfil de máxima resposta na região de cor azul do gráfico. Na superfície de resposta gerada quando a velocidade de agitação é de 300 rpm, apresentada no Gráfico 8, observa-se que para um volume de 5 mL de solução de NaCl, o tempo de extração não causa variação na resposta analítica. Sugerindo que esta região foi atingido o equilíbrio químico dos analitos com a fibra.

Desta forma, as superfícies deixaram claro a região de condições possíveis para a obtenção de máximo sinal empregando um tempo menor que o proposto pelo modelo anterior.

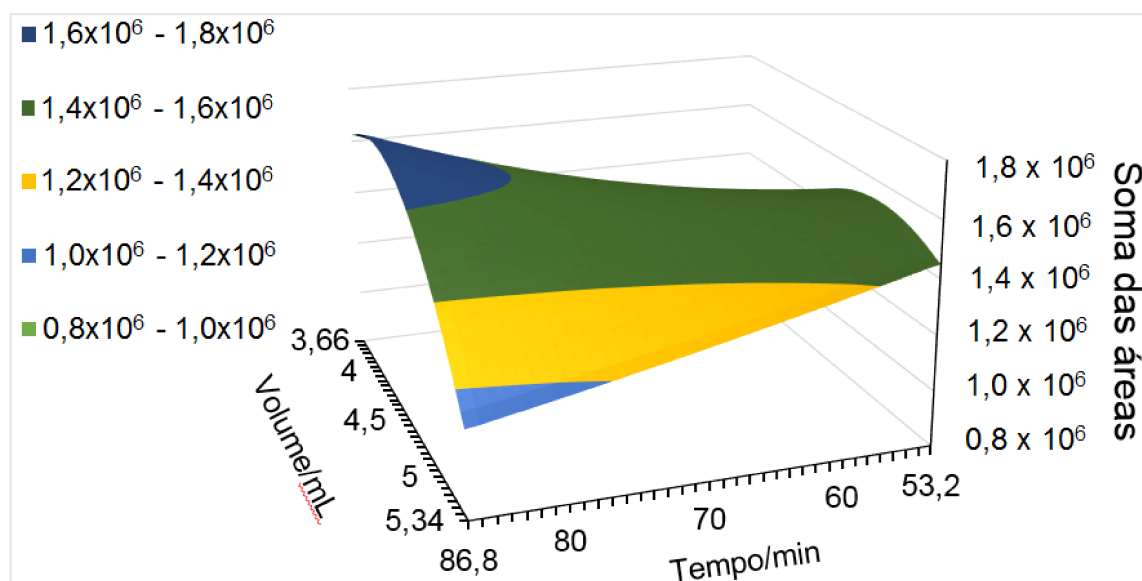
Assim, as condições escolhidas para a extração dos HPAs nas amostras de sedimento empregando o *headspace* foram utilizando um tempo de extração de 53, 2 minutos, temperatura de extração de 80 °C, volume de solução salina de 5 mL, tempo de desorção de 1 minuto, agitação em 300 rpm e massa de amostra de 5 g.

Gráfico 7 - Superfície de resposta obtida para o DCCR 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central, quando o tempo é fixado no seu menor nível.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

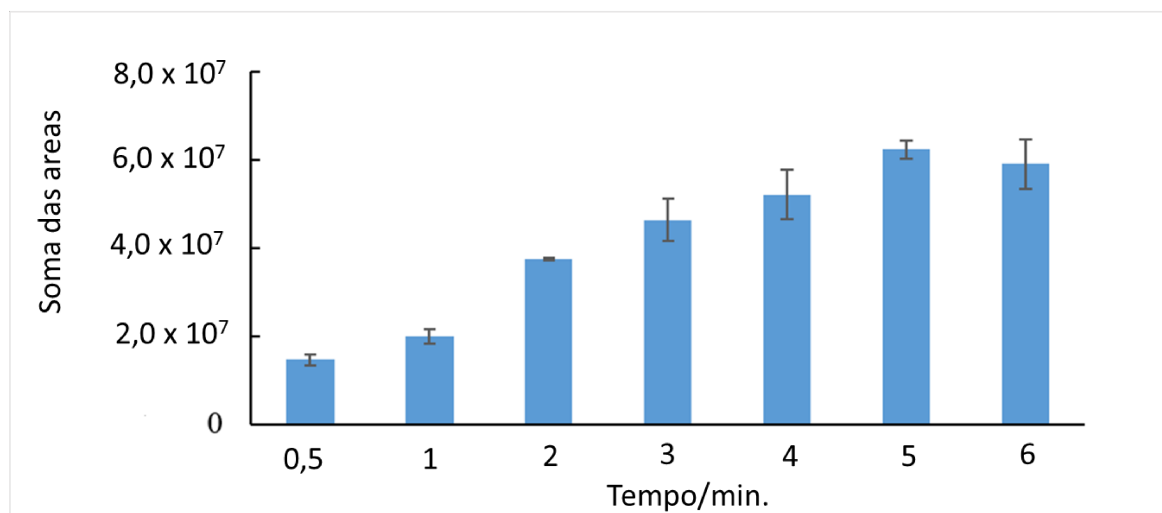
Gráfico 8 - Superfície de resposta obtida para o DCCR 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central, com a velocidade de agitação em 300 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Após a otimização destes parâmetros foi realizado um estudo univariado para determinar o tempo de sorção dos analitos na fibra como descrito no item 3.5. Os resultados da soma das áreas obtidas estão apresentados no Gráfico 9.

Gráfico 9 - Soma das áreas obtidas para o estudo do tempo de sorção dos analitos na fibra (n=2).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Pode-se observar pelo Gráfico 9 que o tempo de sorção dos analitos tende a permanecer numa faixa constante a partir de 5 minutos de sorção. Assim, este tempo ficou definido para a extração dos HPAs nas amostras de sedimento.

Uma vez realizados os estudos de otimização das condições de extração dos HPAs via *headspace*, foram feitos os ensaios para estimar os limites de detecção e quantificação, como descritos no item 3.8.

#### 4.4 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HPAS

Os limites de detecção e de quantificação para os HPAs foram estimados com base na curva analítica, descrita no item 3.8. Os valores de LD variaram de 0,13 a 0,46 ng g<sup>-1</sup> peso seco e para os LQ foram de 0,42 a 1,52 ng g<sup>-1</sup> peso seco. Na Tabela 27 estão apresentados os valores obtidos para cada analito.

Tabela 27 - Valores de LD e LQ obtidos para cada analito.

Surrogates	HPAs	LD / ng g <sup>-1</sup>	LQ / ng g <sup>-1</sup>
Naftaleno-d <sub>10</sub>	1	0,13	0,42
	2	0,14	0,46
	3	0,14	0,48
	4	0,19	0,62
	5	0,18	0,59
	6	0,15	0,50
	7	0,17	0,55
	8	0,16	0,54
	9	0,13	0,43
	10	0,18	0,60
	11	0,15	0,50
	12	0,44	1,45
	13	0,19	0,63
	14	0,20	0,68
Acenafteno-d <sub>10</sub>	15	0,13	0,43
	16	0,18	0,61
	17	0,25	0,83
Fenantreno-d <sub>10</sub>	18	0,17	0,57
	19	0,26	0,88
	20	0,46	1,52
	21	0,14	0,47
	22	0,20	0,68
	23	0,33	1,10
	24	0,18	0,60
	25	0,28	0,94
	26	0,34	1,15

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs: 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16 : fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno. LD: limite de detecção e LQ: limite de quantificação.

#### 4.5 ESTUDO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO

Os estudos de exatidão e precisão do método foram realizados como reportados no item 3.9 e os resultados estão apresentados na Tabela 28.

Os valores de recuperação para as amostras fortificadas variaram de 57 (acenafteno) a 108 % (fluoranteno) com média de recuperação variando de 74 (acenaftileno) a 98 (fenantreno) %. Os valores dos desvios padrão relativos percentuais ficaram dentro do estipulado para o nível de concentração dos analitos, entre 3 (pireno) a 16 (acenaftileno) %.

Para os brancos fortificados a recuperação variou de 75 (reteno) a 126 (1-metilantraceno) % com média de recuperação variando de 84 (reteno) a 119 (1-metilantraceno) %. Assim como nas amostras fortificadas, os desvios padrões relativos obtidos para os brancos enriquecidos permaneceram abaixo de 30 %, variando de 3 (fluoreno) a 14 (1-metilantraceno) %.

Os padrões *surrogates* apresentaram ótimos valores de recuperação, sendo a média variando de  $78 \pm 12$  (fenantreno- $d_{10}$ ) a  $87 \pm 13$  (naftaleno- $d_8$ ) %, nas amostras fortificadas e variaram de  $70 \pm 10$  (acenafteno- $d_{10}$ ) a  $81 \pm 3$  (naftaleno- $d_8$ ) % para os brancos fortificados.



Tabela 28 - Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos para os estudos de amostra e brancos fortificados.

HPAs	Branco (%)		Amostra (%)	
	Recuperação média	DPR	Recuperação média	DPR
1	107	5,0	97	5,0
2	103	6,0	95	4,0
3	101	6,0	95	5,0
4	99	7,0	93	5,0
5	98	7,0	93	5,0
6	100	6,0	96	5,0
7	99	7,0	96	5,0
8	99	6,0	93	5,0
9	97	7,0	94	5,0
10	99	7,0	92	5,0
11	98	7,0	97	5,0
12	93	8,0	74	16
13	96	7,0	91	5,0
14	95	8,0	88	5,0
15	114	4,0	92	5,0
16	111	7,0	85	5,0
17	104	9,0	88	7,0
18	105	3,0	98	5,0
19	112	5,0	85	5,0
20	118	11	93	9,0
21	106	3,0	94	7,0
22	119	6,0	80	7,0
23	95	14	94	13
24	94	7,0	91	3,0
25	106	9,0	81	8,0
26	84	8,0	84	10

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs: 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16 : fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno. DPR: desvio padrão relativo.

O sistema de extração via *headspace* é complexo, porque o sistema é formado por quatro fases: o revestimento de fibra, a fase gasosa ou *headspace*, a solução aquosa salina e a amostra sólida. Nesta perspectiva, a conservação em massa pode ser expressa pela Equação 8:

$$C_0 V_s = C_s^\infty V_s + C_w^\infty V_w + C_h^\infty V_h + C_f^\infty V_f \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $C_0$  é a concentração do analito na amostra;  $C_s^\infty$ ,  $C_w^\infty$ ,  $C_h^\infty$  e  $C_f^\infty$  são as concentrações no equilíbrio químico dos analitos na amostra, solução salina, *headspace* e no revestimento da fibra, respectivamente;  $V_s$ ,  $V_w$ ,  $V_h$  e  $V_f$  são os volumes de amostra, da solução salina, do *headspace* e da cobertura da fibra, respectivamente. Se a definição para as constantes de distribuição entre a cobertura da fibra/*headspace* for  $K_{fh} = C_f^\infty / C_h^\infty$ , e entre o *headspace*/solução salina for  $K_{hw} = C_h^\infty / C_w^\infty$  e a solução salina/amostra for  $K_{ws} = C_w^\infty / C_s^\infty$ , a massa de analito extraído na cobertura da fibra da amostra ( $n = C_f^\infty V_f$ ), pode ser expressa pela Equação 9:

$$n = \frac{K_{fh}K_{hw}K_{ws}C_0V_sV_f}{K_{fh}K_{hw}K_{ws}V_f + K_{hw}K_{ws}V_h + K_{ws}V_w + V_s} \quad \text{(Equação 9)}$$

Como  $K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty} = K_{fh}K_{hw}K_{ws}$ , a Equação 9 pode ser reescrita na Equação 10:

$$n = \frac{K_{fs}C_0V_sV_f}{K_{fs}V_f + K_{hw}K_{ws}V_h + K_{ws}V_w + V_s} \quad \text{(Equação 10)}$$

Com base na Equação 10, pode-se observar que a extração depende das constantes de distribuição do analito entre as fases, bem como do volume das mesmas. Além disso, a quantidade do analito extraída pela fibra durante a extração é linearmente proporcional à sua concentração presente na amostra analisada. Por isso, como a calibração foi realizada por sobreposição da matriz e nas mesmas condições de análise das amostras, espera-se uma boa exatidão para o método, porque qualquer efeito da matriz no equilíbrio químico dos analitos entre a amostra e a fibra também será produzido na calibração. Como esperado, os valores de desvio padrão relativo obtidos para as amostras e nos branco fortificados mostram a boa precisão do método e sua robustez em diferentes matrizes sedimentares.

#### 4.6 GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO E TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A determinação da granulometria do sedimento é fundamental para o entendimento da dinâmica de deposição dos compostos. As frações silte e argila são as partículas sedimentares que apresentam alta capacidade para reter os HPAs, pois é nessas partículas que ocorre a deposição de maior concentração de matéria orgânica.

A análise granulométrica das amostras de sedimento foram realizadas como discutido no item 3.10 e os resultados se encontram na Tabela 29.

Tabela 29 - Valores obtidos para os teores de areia, silte e argila para as amostras de sedimento.

Amostra	Areia (g/g)	Argila (g/g)	Silte (g/g)	Lama (g/g)
P1 R. São Pedro	0,694	0,142	0,164	0,306
P2 Manoel Honório	0,564	0,168	0,268	0,436
P3 Barbosa Lage	0,493	0,227	0,280	0,507
P4 R. Dr. João Penido	0,292	0,282	0,425	0,707
P5 Poço Rico	0,831	0,053	0,116	0,169
P6 Vila Ideal	0,396	0,166	0,438	0,604
P7 Linhares	0,522	0,198	0,28	0,478
P8 Retiro	0,514	0,176	0,310	0,486
P9 Chapéu D'Uvas	0,660	0,114	0,226	0,340
P10 B. Chapéu D'Uvas	0,740	0,101	0,159	0,260
P11 Dias Tavares	0,515	0,200	0,285	0,485

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: Lama = teores de silte mais argila na amostra.

De modo geral, as amostras de sedimento apresentam altos teores de areia, o que faz com que essas amostras tenham pouca afinidade por matéria orgânica, consequentemente pelos analitos. Todavia, as amostras coletadas na represa em João Penido (Clube Náutico) e no rio Paraibuna no bairro Vila Ideal, apresentaram elevados teores de silte e argila (lama), seus valores variaram de 0,707 e 0,604 g g<sup>-1</sup>, respectivamente.

A determinação do carbono orgânico total foi realizada como descrito na seção 3.11, seguindo o método volumétrico. Os resultados obtidos para cada amostra estão apresentados na Tabela 30, abaixo:

Tabela 30 - Teor de carbono orgânico total para as amostras de sedimento (n=3).

Amostra	Local da coleta	Média da % TOC	DPR
P1	R. São Pedro	0,49	3,00
P2	Manoel Honório	2,14	2,24
P3	Barbosa Lage	0,98	3,51
P4	R. Dr. João Penido	0,92	3,19
P5	Poço Rico	0,18	4,69
P6	Vila Ideal	3,54	1,30
P7	Linhares	0,84	3,98
P8	Retiro	1,33	1,30
P9	Chapéu D'Uvas	0,54	2,50
P10	B. Chapéu D'Uvas	0,49	1,14
P11	Dias Tavares	0,74	1,55

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: DPR = desvio padrão relativo e % TOC = percentual de carbono orgânico total.

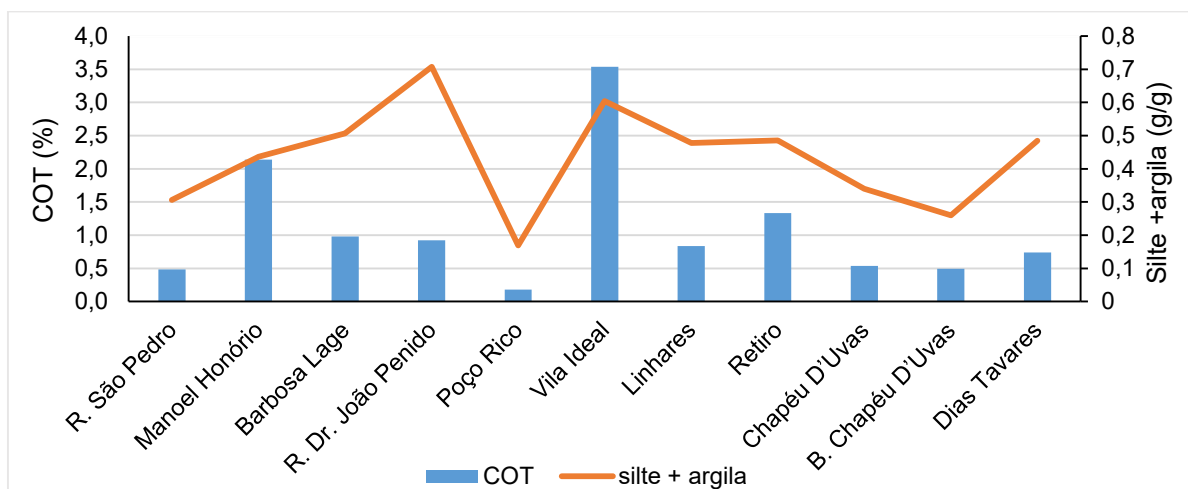
Os valores de carbono orgânico total nas amostras de sedimento superficial coletadas nos recursos hídricos do município variaram de 0,18 a 3,54 %, com desvios padrões relativos abaixo de 5 %.

As amostras de sedimentos coletadas nos bairros Vila Ideal e Manoel Honório foram as que apresentaram maiores valores de matéria orgânica, 3,54 e 2,14 %, respectivamente.

Apesar de todas as amostras coletadas no município serem de sedimentos superficiais é importante destacar que as amostras pertencem a sistemas hídricos distintos. As amostras coletadas em P1, P4 e P10 pertencem aos sistemas de captação de água para o abastecimento da cidade, os quais são estagnados quando comparados ao rio Paraibuna, cujo fluxo das águas deixa o sistema mais dinâmico.

A distribuição dos valores encontrados para o teor de carbono orgânico total e para as partículas sedimentares silte e argila, encontram-se no Gráfico 10. Pode-se observar que a amostra coletada no rio Paraibuna em Vila Ideal apresenta maior valor de TOC e considerável valor de lama. Contudo, a amostra coletada na represa Dr. João Penido possui o maior valor de lama e baixíssimo teor de matéria orgânica.

Gráfico 10 - Teor de TOC e de silte + argila para os sedimentos dos recursos hídricos do município.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Apesar disso, uma correlação significativa foi observada pelo coeficiente de correlação de Spearman (0,7727) e *p-valor* de 0,0053 para os dados de TOC e lama obtidos nas amostras coletadas, sugerindo que amostras que possuem altas concentrações de lama tendem a apresentar altos teores de matéria orgânica em sua constituição. O fato da amostra coletada na represa Dr. João Penido não seguir essa tendência pode estar atrelada à dinâmica de introdução de matéria orgânica no sedimento.

A matéria orgânica no sedimento superficial possui inúmeras substâncias provenientes da deposição e decomposição de animais, vegetais e insetos. O local de coleta dessa amostra foi próximo à margem da represa, a qual não possuía vegetação terrestre e aquática. Além disso, o local faz parte da área destinada para atividades de lazer no Club Náutico, o que dificulta a inserção de animais no local.

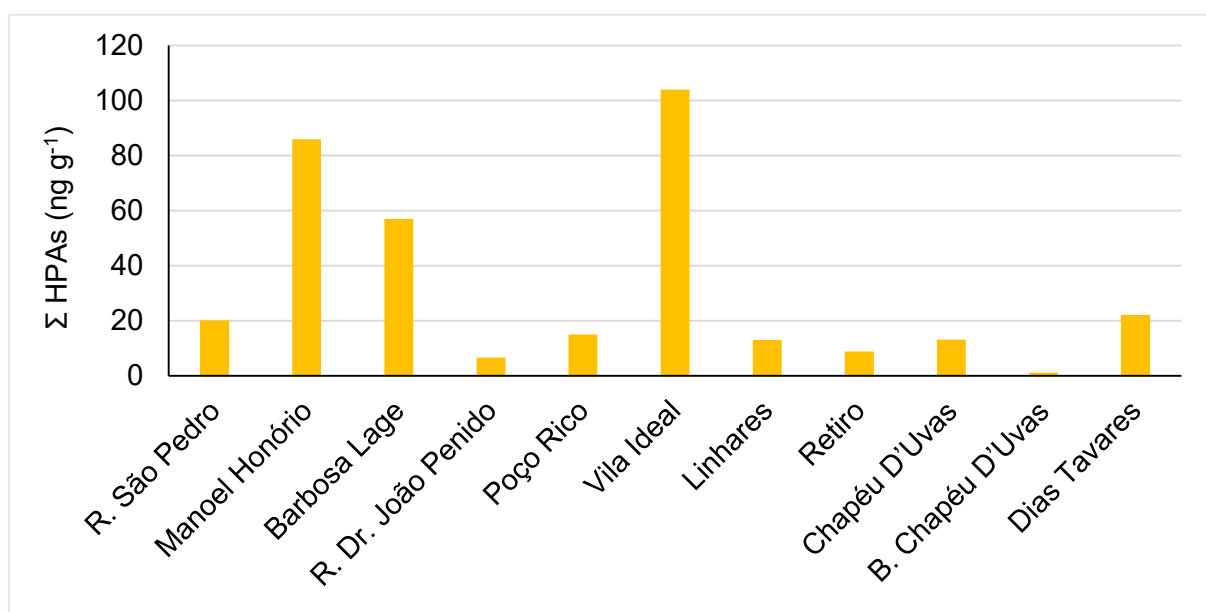
#### 4.7 DETERMINAÇÃO DOS HPAS NOS RECURSOS HÍDRICOS DO MUNICÍPIO DE JUIZ DE FORA – MG, BRASIL

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram determinados nas onze amostras de sedimento coletadas nos recursos hídricos do município. Nas Tabelas 31, 32 e 33 encontram-se as concentrações obtidas para cada HPA em cada amostra

coletada. Valores de concentração abaixo do limite de quantificação foram considerados iguais a zero para construção de gráficos e demais cálculos. As concentrações dos HPAs variaram de  $0,50 \pm 0,02 \text{ ng g}^{-1}$  (2-metilnaftaleno – rio Paraibuna – Barbosa Lage) a  $17,4 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$  (pireno – represa São Pedro), sendo que o somatório das concentrações dos HPAs em cada amostra ( $\Sigma$  HPAs) variou de  $1,2 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$  (barragem em Chapéu D'Uvas) a  $104 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$  (rio Paraibuna – Vila Ideal). O Gráfico 11 apresenta a distribuição do somatório de HPAs totais para cada amostra.

Além disso, o desvio padrão relativo obtido para os compostos permaneceram dentro do estipulado para o nível de concentração determinado para  $< 30\%$  (BOYER; HORWITZ; ALBERT, 1985).

Gráfico 11 - Distribuição do somatório da concentração total de HPAs nas amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As amostras de sedimento que apresentaram maiores concentrações totais de HPAs foram as coletadas no rio Paraibuna no centro urbano do município, nos bairros Vila Ideal, Manoel Honório e Barbosa Lage. Todavia, a amostra coletada na barragem em Chapéu D'Uvas foi a que apresentou menor concentração total de HPAs. No Gráfico 12 é possível ver a distribuição individual para cada composto em cada amostra coletada. Como reportado anteriormente, sedimentos que possuem maior

teor de lama em sua constituição são propícios à deposição de matéria orgânica. O mesmo foi observado para a concentração de HPAs e o teor de matéria orgânica total

Tabela 31 - Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio, barragem e represas em Juiz de Fora – MG.

HPAs	Amostras (ng g <sup>-1</sup> peso seco)				
	R. São Pedro	R. Dr. João Penido	B. Chapéu D'Uvas	Dias Tavares	Chapéu D'Uvas
1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,55 ± 0,04	2,3 ± 0,1	nd
2	<LQ	<LQ	nd	1,08 ± 0,06	0,70 ± 0,01
3	<LQ	<LQ	nd	0,77 ± 0,02	0,72 ± 0,01
4	1,1 ± 0,1	<LQ	nd	1,33 ± 0,03	1,000 ± 0,001
5	<LQ	nd	nd	0,61 ± 0,01	nd
6	<LQ	<LQ	nd	0,58 ± 0,03	0,67 ± 0,01
7	nd	nd	nd	0,97 ± 0,01	0,92 ± 0,01
8	nd	<LQ	nd	0,93 ± 0,01	0,940 ± 0,004
9	<LQ	<LQ	nd	1,20 ± 0,01	1,03 ± 0,01
10	<LQ	<LQ	nd	0,984 ± 0,002	nd
11	nd	<LQ	nd	nd	nd
12	nd	<LQ	<LQ	2,82 ± 0,04	nd
13	nd	<LQ	nd	1,79 ± 0,07	1,35 ± 0,01
14	nd	nd	nd	nd	nd
15	nd	nd	nd	nd	nd
16	<LQ	0,79 ± 0,03	<LQ	1,88 ± 0,01	1,39 ± 0,07
17	<LQ	<LOD	nd	nd	nd
18	nd	4,3 ± 0,6	nd	4,7 ± 0,3	4,4 ± 0,4
19	<LQ	nd	nd	nd	nd
20	nd	nd	nd	nd	nd
21	<LQ	nd	nd	nd	nd
22	nd	nd	nd	nd	nd
23	nd	nd	nd	nd	nd
24	17,4 ± 0,5	nd	0,61 ± 0,05	nd	nd
25	nd	nd	nd	nd	nd
26	nd	nd	nd	nd	nd
Σ HPAs	20,1 ± 0,7	6,6 ± 0,7	1,2 ± 0,1	22,1 ± 0,8	13,2 ± 0,6

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno; nd: não detectado; <LQ: abaixo do limite de quantificação.

Tabela 32 - Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio Paraibuna em Juiz de Fora – MG.

HPAs	Amostras (ng g <sup>-1</sup> peso seco)			
	Barbosa Lage	Manoel Honório	Poço Rico	Vila Ideal
1	3,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	nd	3,8 ± 0,1
2	0,50 ± 0,02	2,8 ± 0,2	<LQ	2,7 ± 0,1
3	<LQ	2,6 ± 0,2	nd	1,77 ± 0,06
4	nd	nd	nd	1,00 ± 0,07
5	nd	nd	nd	1,86 ± 0,04
6	nd	nd	nd	2,3 ± 0,1
7	nd	3,7 ± 0,2	nd	3,42 ± 0,07
8	nd	4,1 ± 0,1	nd	3,38 ± 0,08
9	<LQ	4,0 ± 0,2	nd	2 ± 1
10	nd	nd	nd	2,10 ± 0,01
11	nd	nd	nd	2,6 ± 0,9
12	nd	nd	<LQ	nd
13	7,9 ± 0,3	8,5 ± 1,0	nd	7,1 ± 0,1
14	nd	9,8 ± 0,8	nd	2,04 ± 0,01
15	nd	nd	nd	1,17 ± 0,2
16	0,9 ± 0,1	2,4 ± 0,5	<LQ	3,0 ± 0,5
17	nd	nd	nd	10,7 ± 0,8
18	11,9 ± 0,6	21 ± 2	<LQ	11 ± 1
19	nd	nd	nd	14,13 ± 0,09
20	4,8 ± 0,5	10,4 ± 0,4	8,2 ± 0,7	14,3 ± 0,3
21	2,9 ± 0,2	4,7 ± 0,1	6,9 ± 0,4	9,9 ± 0,3
22	nd	7,7 ± 0,4	nd	nd
23	25 ± 4	nd	<LQ	nd
24	nd	nd	nd	nd
25	nd	nd	nd	nd
26	nd	nd	nd	nd
Σ HPAs	57 ± 6	86 ± 7	15 ± 1	104 ± 5

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno; nd: não detectado; <LQ: abaixo do limite de quantificação.



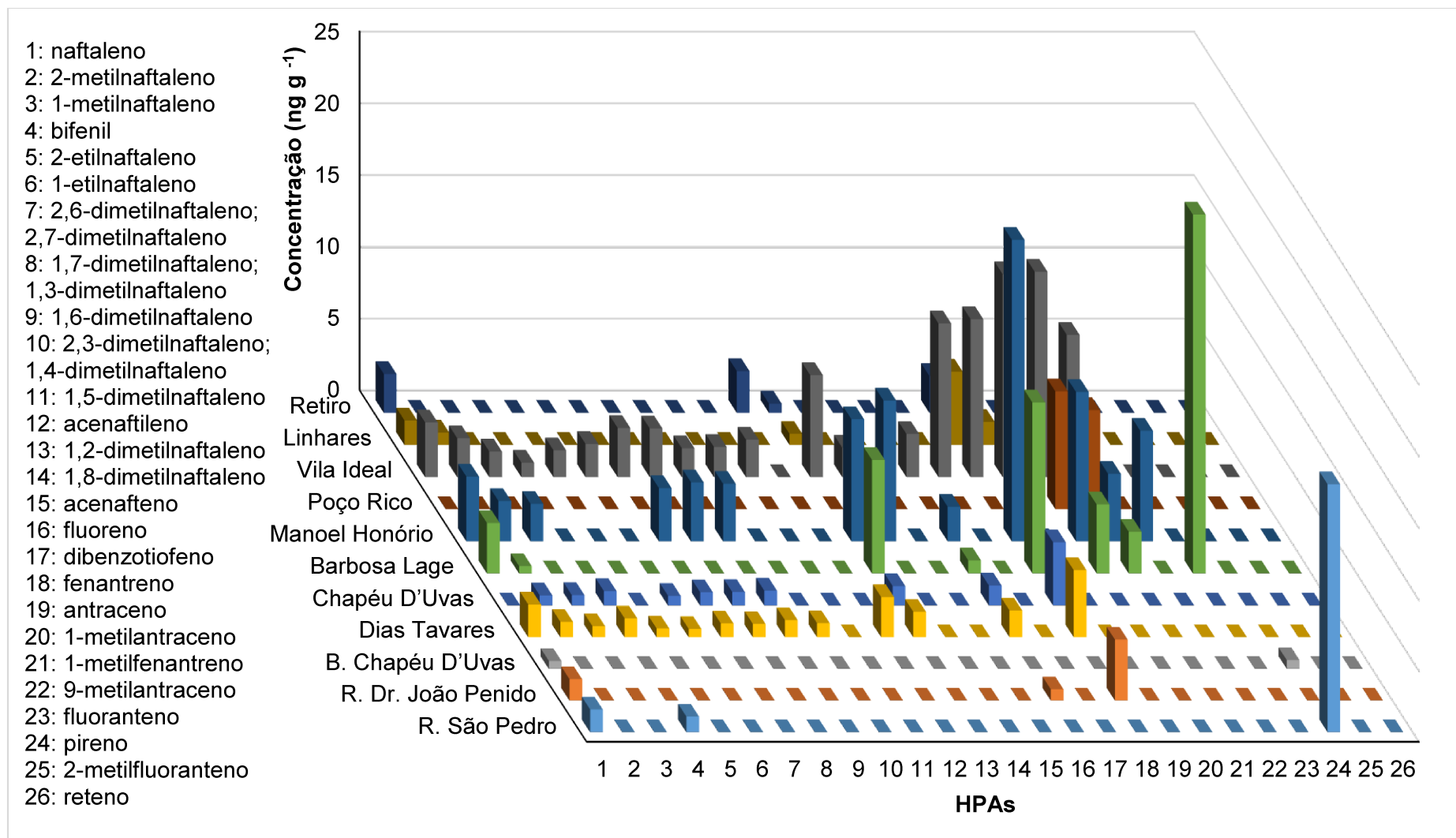
Tabela 33 - Concentrações dos HPAs nas amostras de sedimento de rio Paraibuna em Juiz de Fora – MG.

HPAs	Amostras (ng g <sup>-1</sup> peso seco)	
	Linhares	Retiro
1	1,70 ± 0,03	2,7 ± 0,3
2	0,85 ± 0,06	<LQ
3	<LQ	nd
4	nd	<LQ
5	nd	nd
6	nd	nd
7	<LQ	<LQ
8	<LQ	nd
9	0,410 ± 0,02	nd
10	<LQ	nd
11	nd	<LQ
12	<LQ	2,9 ± 0,3
13	0,77 ± 0,03	0,64 ± 0,1
14	nd	nd
15	nd	nd
16	<LQ	nd
17	<LQ	nd
18	5,1 ± 0,4	2,56 ± 0,06
19	1,6 ± 0,1	nd
20	2,0 ± 0,2	nd
21	1,6 ± 0,1	nd
22	nd	nd
23	nd	nd
24	nd	nd
25	nd	nd
26	nd	nd
Σ HPAs	14 ± 1	8,8 ± 0,8

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno; nd: não detectado; <LQ: abaixo do limite de quantificação.

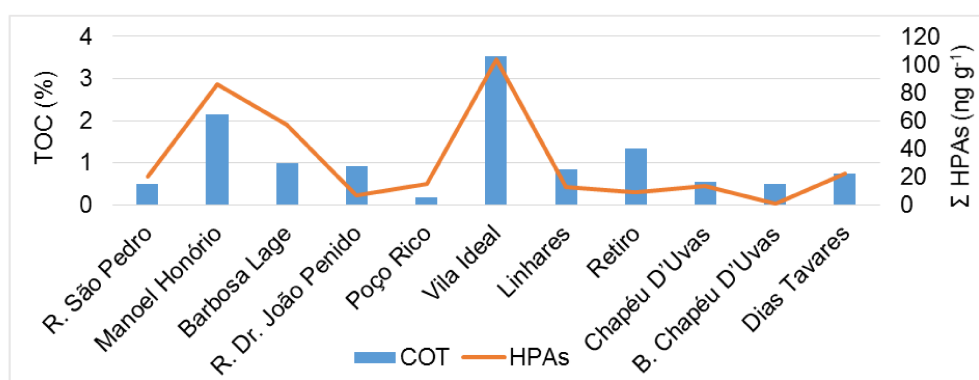
Gráfico 12 - Distribuição dos compostos nas amostras de sedimento dos recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A distribuição do somatório da concentração dos HPAs e o teor de matéria orgânica presente nas amostras, estão apresentados no Gráfico 13. Pode-se observar que para a maioria dos pontos coletados quanto maior o teor de matéria orgânica, maior a concentração de HPAs presentes nas amostras.

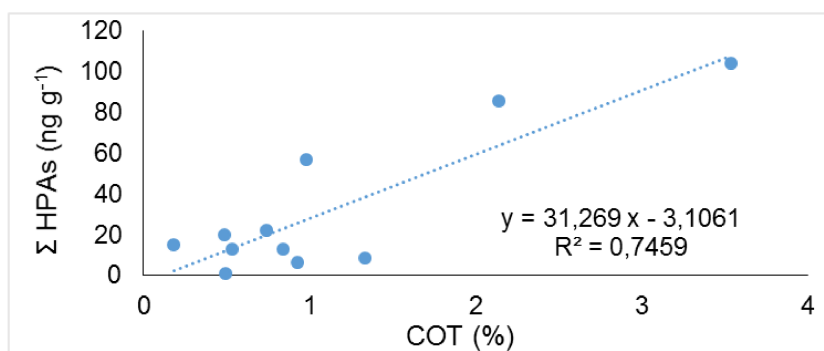
Gráfico 13 - Distribuição do somatório das concentrações  $\Sigma$  HPAs ( $\text{ng g}^{-1}$  peso seco) e do teor de TOC (%) nos sedimentos do rio Paraibuna, da barragem de Chapéu D'Uvas e das represas Dr. Joao Penido e São Pedro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Uma correlação linear entre o somatório das concentrações de HPAs com o teor de matéria orgânica presente no sedimento foi verificado. O coeficiente de correlação de Pearson obtido foi de 0,8637 e  $p$ -valor de  $6,11 \times 10^{-4}$ . Isso indica que quanto maior a concentração de matéria orgânica presente no sedimento, maior a concentração de HPAs passível de ser encontrada. No Gráfico 14, encontra-se a correlação para o  $\Sigma$  HPAs e o teor de matéria orgânica nas amostras.

Gráfico 14 - Correlação de Pearson para o  $\Sigma$  HPAs e o teor de TOC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As concentrações encontradas nos sedimentos dos recursos hídricos de Juiz de Fora foram similares às concentrações reportadas em outros trabalhos com os mesmos objetivos, como mostra a Tabela 34. Vale ressaltar que a concentração obtida depende de quais HPAs foram estudados em cada trabalho.

Tabela 34 - concentração de HPAs totais encontrados em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.

Locais	Faixas de concentração	Referências
Baia de Guanabara, Brasil	77 a 7751 $\mu\text{g Kg}^{-1}$	(SILVA <i>et al.</i> , 2007)
Rio Yangtze, China	89,52 a 208,02 $\text{ng g}^{-1}$	(LIU <i>et al.</i> , 2019)
Canal de São Sebastião, Brasil	5,2 a 370 $\text{ng g}^{-1}$	(SILVA <i>et al.</i> , 2010)
Estuário da Lagoa de Patos, RS, Brasil	37,7 a 11779,9 $\text{ng g}^{-1}$	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005)
Estuários de Santos e São Vicente, Brasil	22,6 a 68630 $\text{ng g}^{-1}$	(BÍCEGO <i>et al.</i> , 2006)
Lago Manzal, Egito	246 a 9910 $\text{ng g}^{-1}$	(BARAKAT <i>et al.</i> , 2013)
Sedimente de mar, China	57,5 a 364,5 $\text{ng g}^{-1}$	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019)
Lago Michigan, Estados Unidos	213 a 1291 $\text{ng g}^{-1}$	(HUANG <i>et al.</i> , 2014)
Rio Calabar, Nigéria	1670 a 20100 $\text{ng g}^{-1}$	(OYO-ITA <i>et al.</i> , 2013)
Região portuária em Nova Escócia, Canadá	0,037 a 336,770 $\text{mg kg}^{-1}$	(DAVIS <i>et al.</i> , 2018)
Rios Cocó e Ceará, Brasil	96,4 a 2234,76 $\mu\text{g kg}^{-1}$	(CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2008)
Rio Danúbio, Hungria	8,3 a 1202,5 $\text{ng g}^{-1}$	(NAGY <i>et al.</i> , 2013)
Rio Kuala Selangor, Malásia	563 a 1037 $\text{ng g}^{-1}$	(TAHIR <i>et al.</i> , 2014)
Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil	87,10 a 9344,29 $\mu\text{g kg}^{-1}$	(MAIOLI <i>et al.</i> , 2010)
Costa de Bandar Abbas, Irã	73,8 a 116,10 $\text{pg g}^{-1}$	(FOSHTOMI <i>et al.</i> , 2019)
Rio Paraibuna - Juiz de Fora, Brasil	10,40 a 246,36 $\text{ng g}^{-1}$	(SANTOS, 2014)
Rio Shenzhen, China	1028 a 1120 $\text{ng g}^{-1}$	(DENG <i>et al.</i> , 2014)
Rio Shinano, Niigata, Japão	160 a 3530 $\text{ng g}^{-1}$	(HORI <i>et al.</i> , 2009)
Rio Mahakam, Indonésia	54,7 a 2256,15 $\text{ng g}^{-1}$	(HADIBARATA <i>et al.</i> , 2019)
Recursos hídricos de Juiz de Fora, Brasil	1,2 a 104 $\text{ng g}^{-1}$	Presente trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Como pode-se observar na Tabela 34, em trabalho realizado por Santos (2014), em sedimentos superficiais do rio Paraibuna em Juiz de Fora, foram estudados 47 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno - 2 anéis a coroneno - 6 anéis)

empregando ultrassom para extração. As concentrações totais variaram de 10,40 a 246,36 ng g<sup>-1</sup> peso seco, sugerindo fontes pirolíticas para a inserção desses compostos no sistema hídrico (SANTOS, MELLINA DAMASCENO RACHID, 2014). No presente trabalho, foi possível a determinação de 26 HPAs, cujo somatório de concentração total e distribuição dos analitos nas amostras foram similares ao estudo preconizado anteriormente.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução nº 454/2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional (CONAMA, 2012). Esta resolução orienta sobre a caracterização química do material dragado e as concentrações das substâncias poluentes contidas na fração total da amostra. Na disposição em águas sob jurisdição nacional, os resultados devem ser comparados com os níveis de classificação do material a ser dragado em água doce e salgada, como mostra a Tabela 35.

Nesta resolução, a concentração dos poluentes é classificada em dois níveis, sendo o Nível 1, o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o Nível 2, o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (CONAMA, 2012). Apesar disso, os valores de concentração dos HPAs citados para água doce foram baseados no CEQG (*Canadian Environmental Quality Guidelines* - Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental), que propôs esses valores em amostras de sedimento para proteger a vida aquática (CCME, 2002).

As concentrações para cada HPA encontrado neste trabalho e o somatório das concentrações ( $\Sigma$ HPAs) em cada amostra foram inferiores às de referência do CONAMA, indicando que a concentração de HPAs nos sedimentos superficiais dos recursos hídricos de Juiz de Fora – MG, não apresentam grande probabilidade de causar danos ao ambiente, pois as concentrações ficaram abaixo das classificadas como Nível 1 em água doce.

Tabela 35 - Níveis de concentração orientados de HPAs em material dragado.

Poluentes		Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)			
		Água doce		Água salina	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Grupo A	Benzo(a)antraceno	31,7	385	280	690
	Benzo(a)pireno	31,9	782	230	760
	Criseno	57,1	862	300	850
	Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135	43	140
Grupo B	Acenafteno	6,71	88,9	16	500
	Acenaftileno	5,87	128	44	640
	Antraceno	46,9	245	85,3	1100
	Fenantreno	41,9	515	240	1500
	Fluoranteno	111	2355	600	5100
	Fluoreno	21,2	144	19	540 <sup>2</sup>
	2-Metilnaftaleno	20,2	201	70	670
	Naftaleno	34,6	391	160	2100
	Pireno	53	875	665	2600
Somatório de HPAs		1000	-	4000	-

Fonte: Modificado de CONAMA, 2012.

Para inferir sobre as origens desses compostos nos sistemas aquáticos estudados, foram calculados índices que consideram as razões entre as concentrações dos HPAs, como mostra a Tabela 36. Compostos que ficaram abaixo do limite de quantificação foram considerados com concentração igual a zero  $\text{ng g}^{-1}$  para realização dos cálculos.

Tabela 36 - Valores dos índices empregados para avaliação da origem dos HPAs.

Índices	Amostras										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Sigma C_{\text{metilnaftalenos}}/C_{\text{naftaleno}}$	0,0	0,0	0,0	0,8	-	0,1	1,2	-	1,2	-	0,0
$\Sigma C_{\text{metilfenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}$	-	0,0	-	0,0	0,0	0,2	0,2	-	0,9	0,3	0,0
$C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}+C_{\text{pireno}}$	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0
$C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{antraceno}}$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	3,2	-
$C_{\text{antraceno}}/(C_{\text{antraceno}}+C_{\text{fenantreno}})$	-	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,6	0,2	0,0

Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: 1: Represa São Pedro, 2- Represa Dr. João Penido, 3-Barragem Chapéu D'Uvas, 4-Dias Tavares, 5-Chapéu D'Uvas, 6-Barbosa Lage, 7-Manoel Honório, 8-Poço Rico, 9-Vila Ideal, 10-Linhares e 11-Retiro.

As razões da soma das concentrações dos metilnaftalenos por naftaleno ( $\Sigma C_{\text{metilnaftalenos}}/C_{\text{naftaleno}}$ ) e a soma das concentrações dos metilfenantrenos por

fenantreno ( $\Sigma C_{\text{metilfenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}$ ) variaram de 0 a 1,2 e 0 a 0,9 entre as amostras coletadas, respectivamente. Valores próximos a 1 indicam contribuição pirogênica para a constituição da matéria orgânica (LOURENÇO, 2003).

A razão  $C_{\text{fenantreno}}/(C_{\text{fenantreno}}+C_{\text{pireno}})$  para a maioria das amostras foi igual a 1, uma vez que, para essas amostras, não foi quantificado pireno, sugerindo contribuição de fontes de HPAs pela queima de matéria orgânica ou biomassa. Para as amostras coletadas na represa São Pedro e na barragem de Chapéu D'Uvas, o índice foi igual a zero e indica contribuição petrogênica. Contudo, a região não contempla atividade ligadas diretamente ao petróleo. Além disso, como pode-se observar na Tabela 31, não foi detectado fenantreno nas amostras, um constituinte do petróleo, o que aponta para outras possíveis fontes de introdução.

Para a razão  $C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{antraceno}}$  só foi passível de cálculo para as amostras coletadas em Vila Ideal (0,8) e Linhares (3,2), cujos valores indicam fontes pirogênicas. Em convergência a esses dados, a razão  $C_{\text{antraceno}}/(C_{\text{antraceno}}+C_{\text{fenantreno}})$  apresentou valores maiores que 0,1 para essas amostras. Para as demais amostras os valores da razão  $C_{\text{antraceno}}/(C_{\text{antraceno}}+C_{\text{fenantreno}})$  foi igual a zero sugerindo contribuição por fontes petrogênicas.

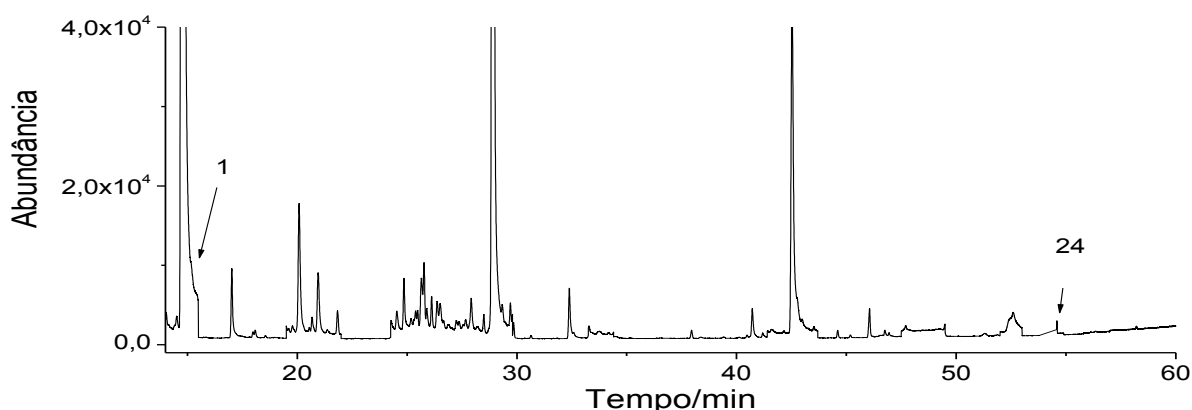
#### 4.7.1 Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sistemas de captação de água

As concentrações obtidas para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais ( $\Sigma$  HPAs) na barragem em Chapéu D'Uvas e nas represas São Pedro e Dr. João Penido encontram-se na Tabela 31. Os valores variaram de  $1,2 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$  (barragem de Chapéu D'Uvas) a  $20,1 \pm 0,7 \text{ ng g}^{-1}$  (represa São Pedro).

A origem desses compostos é diversificada e podem ser introduzidos no meio ambiente por processos naturais e antrópicos. A fonte contribuinte mais significativa é a queima de combustíveis fósseis e biomassa, que resultam na liberação de HPAs na atmosfera (CAO *et al.*, 2005; WERRES; BALSAA; SCHMIDT, 2009). Em geral, a presença de HPAs de menor peso molecular (2 e 3 anéis aromáticos) indica contaminação pelo petróleo e seus derivados. Por outro lado, a contaminação de origem pirolítica é caracterizada pela predominância de HPAs de maior peso molecular (DE LUCA *et al.*, 2005; HEEMKEN *et al.*, 2000; MARTINS *et al.*, 2009).

O sedimento coletado em Chapéu D'Uvas (APÊNDICE A - Figura 16 - P10) foi o que apresentou menores concentrações de HPAs, nas quais foram quantificados apenas naftaleno e pireno. Situada a 50 km da nascente do rio Paraibuna, a Barragem de Chapéu D'Uvas chega a ter 12 km<sup>2</sup> de espelho d'água, um volume de 146 milhões de metros cúbicos (CESAMA, 2019b). A barragem fica aproximadamente a 36 km de distância do centro do município de Juiz de Fora e não possui em seu entorno atividades urbanas. Esta característica limita a introdução dos HPAs nesse sistema a apenas transporte atmosférico. Além disso, os teores de matéria orgânica e lama no local são baixos, o que não contribui para a incorporação dessas espécies químicas no sedimento superficial. No Gráfico 15 encontra-se o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletado na barragem em Chapéu D'Uvas.

Gráfico 15 - Cromatograma obtido da amostra da barragem em Chapéu D'Uvas.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs -1: naftaleno e 24: pireno.

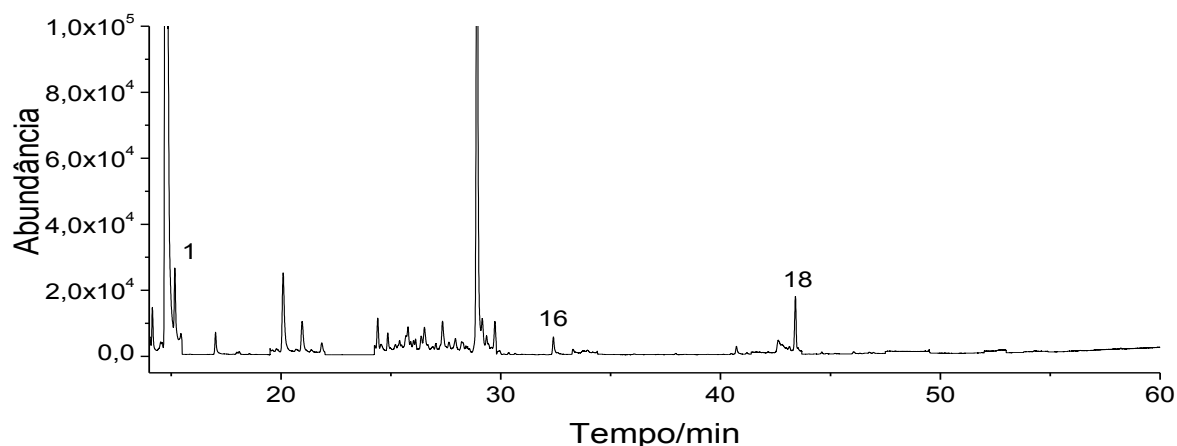
Na amostra de sedimento foram quantificados naftaleno ( $0,55 \pm 0,04 \text{ ng g}^{-1}$ ) e pireno ( $0,61 \pm 0,05 \text{ ng g}^{-1}$ ), sendo a concentração total de HPAs a menor observada dentre os demais pontos amostrados. Ambos os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados estão entre os prioritários segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2003). Apesar da amostra não possuir os menores valores de TOC (0,49%) e lama ( $0,26 \text{ g g}^{-1}$ ) dentre as amostras, a baixa concentração de HPAs pode estar relacionada com a distância que a barragem se encontra do centro urbano do município. Nos Mapas 1 e 2 pode-se observar essa distância, sendo a área urbana da cidade destacada por cor cinza. Todavia, a represa



Dr. João Penido (APÊNDICE A - Figura 16 - P4) encontra-se próxima ao centro urbano do município, a menos de 10 km de distância. A área da bacia é de 68 km<sup>2</sup> e o volume armazenado de água no reservatório é de aproximadamente 16 bilhões de litros (CESAMA, 2019c).

Devido à sua topografia e proximidade do centro urbano do município, torna-se uma área com forte pressão antrópica com presença de invasões subnormais, condomínios horizontais, a Estrada Municipal José Elias Mokdeci e a Rodovia Estadual AMG-3085 (BARRA ROCHA; FREITAS; CASQUIN, 2019). Usos não compatíveis as áreas de preservação permanentes como edificações, agropecuária, silvicultura e prática de esportes náuticos, potencializam a poluição difusa deste manancial, colocando em risco a qualidade da sua água para consumo (BARRA ROCHA; FREITAS; CASQUIN, 2019). O cromatograma da amostra da represa Dr. João Penido encontra-se no Gráfico 16.

Gráfico 16 - Cromatograma da amostra da represa de Dr. João Penido.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 16: fluoreno e 18: fenantreno.

Para a amostra de sedimento coletada nessa represa foram quantificados o naftaleno ( $1,5 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$ ), fluoreno ( $0,79 \pm 0,03 \text{ ng g}^{-1}$ ) e fenantreno ( $4,3 \pm 0,6 \text{ ng g}^{-1}$ ), todos, hidrocarbonetos prioritários pela USEPA (USEPA, 2003). Além disso, muitos HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos foram detectados no sedimento, sugerindo fontes antrópicas de incorporação da matéria orgânica no sedimento.

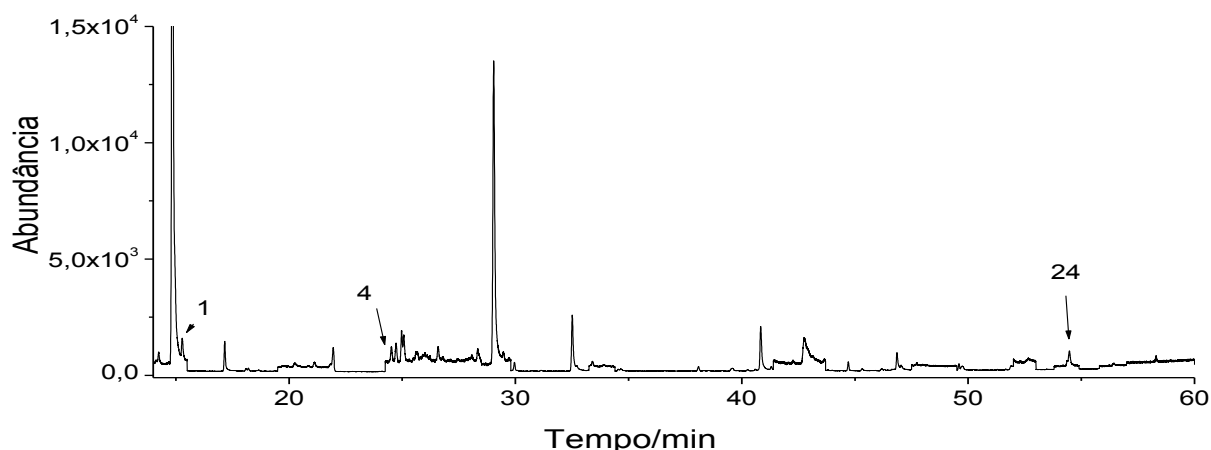
Dentre as condições antrópicas supracitadas, a represa é palco de atividades com pequenas embarcações motorizadas, o que pode ocasionar em derramamento de óleo combustível diretamente sobre às águas da represa. Em 2017, foi denunciado ao Ministério Público a construção de dezenas de píeres ilegais que servem para embarque e desembarque de lanchas (VALENTE, EDUARDO, 2017).

A represa de São Pedro (APÊNDICE A - Figura 16 - P1) está localizada na região oeste da cidade. O manancial é conhecido como Represa dos Ingleses ou Cruzeiro de Santo Antônio e fica a 8 km da malha urbana. A represa localiza-se em área particular cedida através de contrato por exploração parcial pelo serviço público. A bacia hidrográfica do curso hídrico ocupa uma área de 13 km<sup>2</sup> e faz parte da bacia do Rio Paraíba do Sul. Seus principais afluentes são os córregos de São Pedro e Grotta do Pinto (CESAMA, 2019d).

Neste sistema hídrico, foram quantificados os analitos naftaleno ( $1,6 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$ ), bifenil ( $1,1 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$ ) e pireno ( $17,4 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$ ), o qual correspondem a aproximadamente 87 % da concentração total de HPAs de  $20,1 \pm 0,7 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco na amostra. Pireno é um hidrocarboneto formado por quatro anéis aromáticos e sua origem está atrelada à queima incompleta da matéria orgânica. Dos três hidrocarbonetos policíclicos aromáticos quantificados na amostra, apenas o bifenil não é um HPA prioritário (USEPA, 2003).

A represa São Pedro encontra-se próxima à BR-040, rodovia que possui tráfego elevado de veículos de baixa e alta carga, que pode ser uma fonte pirolítica de introdução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente. No Gráfico 17 está apresentado o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada na represa São Pedro.

Gráfico 17 - Cromatograma da amostra de sedimento da represa São Pedro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 4: bifenil e 24: pireno.

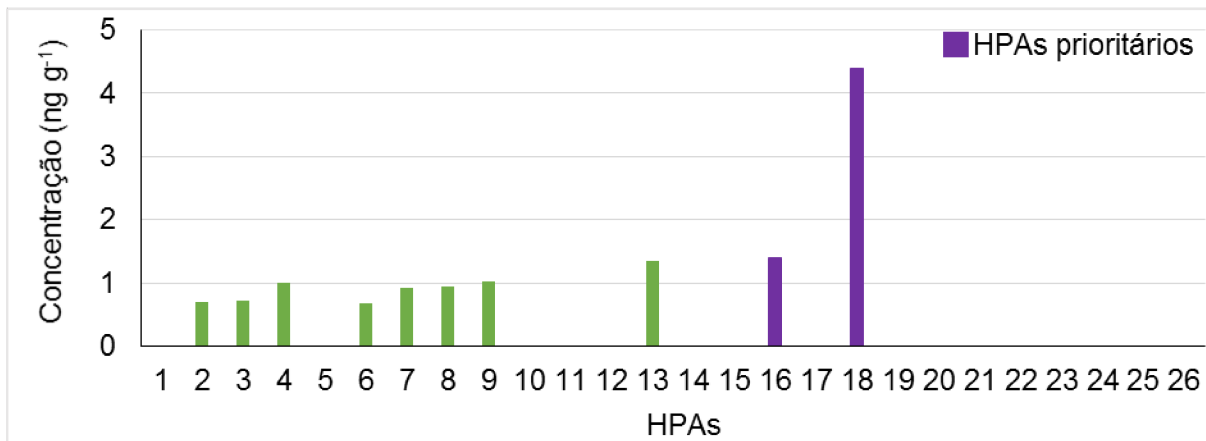
#### 4.7.2 Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no rio Paraibuna

As amostras de sedimento coletadas ao longo do rio Paraibuna foram as que apresentaram maiores valores de concentração total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Gráfico 12).

A amostragem mais a montante realizada no rio Paraibuna foi no bairro Chapéu D'Uvas (APÊNDICE A - Figura 16 - P9). As concentrações de HPAs encontrados na amostra variaram de  $0,67 \pm 0,01$  a  $4,4 \pm 0,4$  ng g<sup>-1</sup> peso seco, como apresentado no Gráfico 18. Neste ponto de coleta foram quantificados dez HPAs, sendo fluoreno e fenantreno prioritários pela USEPA (USEPA, 2003). Destacados em roxo na Figura 29, suas concentrações variaram de  $1,39 \pm 0,07$  a  $4,4 \pm 0,4$  ng g<sup>-1</sup> peso seco, respectivamente.

Os demais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos quantificados na amostra são todos alquilados do naftaleno, o que induz origem de derivados do petróleo para a introdução desses compostos no meio ambiente. Todavia, a introdução desses contaminantes no meio ambiente não se limita apenas a possíveis derramamentos ou escoamentos de derivados do petróleo, como gasolina e diesel, pois a razão das concentrações  $C_{\text{fenantreno}} / (C_{\text{fenantreno}} + C_{\text{pireno}})$  indica contribuição pirolítica (Tabela 36). No Gráfico 19 está apresentado o cromatograma obtido para a amostra de Chapéu D'Uvas.

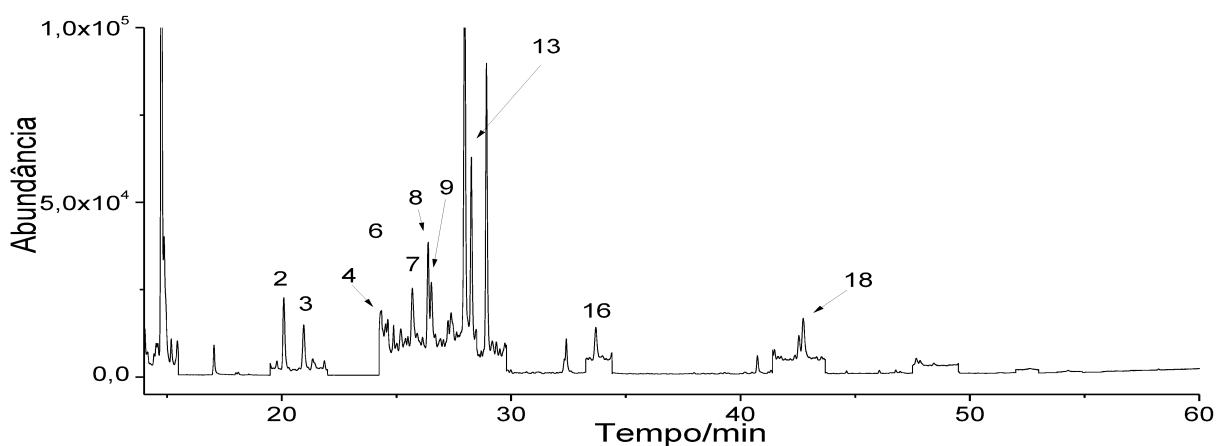
Gráfico 18 - Concentração de HPAs presentes na amostra de sedimento coletada no bairro Chapéu D'Uvas.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Gráfico 19 - Cromatograma da amostra do bairro de Chapéu D'Uvas.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

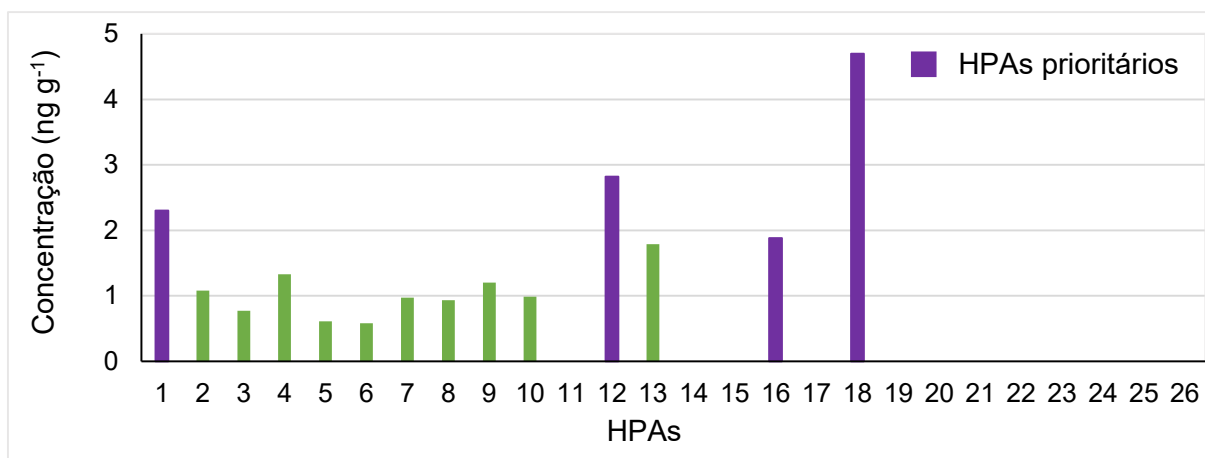
Legenda: HPAs - 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 16: fluoreno, 18: fenantreno.

O próximo ponto de coleta foi realizado no antigo distrito Dias Tavares a 27 km do centro urbano do município (APÊNDICE A - Figura 16 - P11). O bairro está situado

às margens da ferrovia MRS Logística que teve sua estação ferroviária inaugurada em 1894. Próximo à região, encontra-se instalada uma siderúrgica de grande porte e o porto seco. Condições estas que favorecem a circulação de veículos de grande porte a base de diesel.

A análise da amostra coletada neste bairro foi passível de quantificar 14 HPAs, cujas concentrações variaram de  $0,58 \pm 0,03 \text{ ng g}^{-1}$  (1-etilnaftaleno) a  $4,7 \pm 0,3 \text{ ng g}^{-1}$  (fenantreno), com  $\Sigma$  HPAs de  $22,1 \pm 0,8 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco. Naftaleno, acenaftileno, fluoreno e fenantreno foram os HPAs prioritários quantificados na amostra, como mostra no Gráfico 20, destacados de roxo. Para essa amostra, foi possível calcular a razão do somatório das concentrações dos alquilados do naftaleno pela concentração de naftaleno, valor este de 0,8 (Tabela 36), que indica forte contribuição de HPAs por fontes pirogênicas.

Gráfico 20 - Distribuição da concentração dos HPAs na amostra de Dias Tavares.



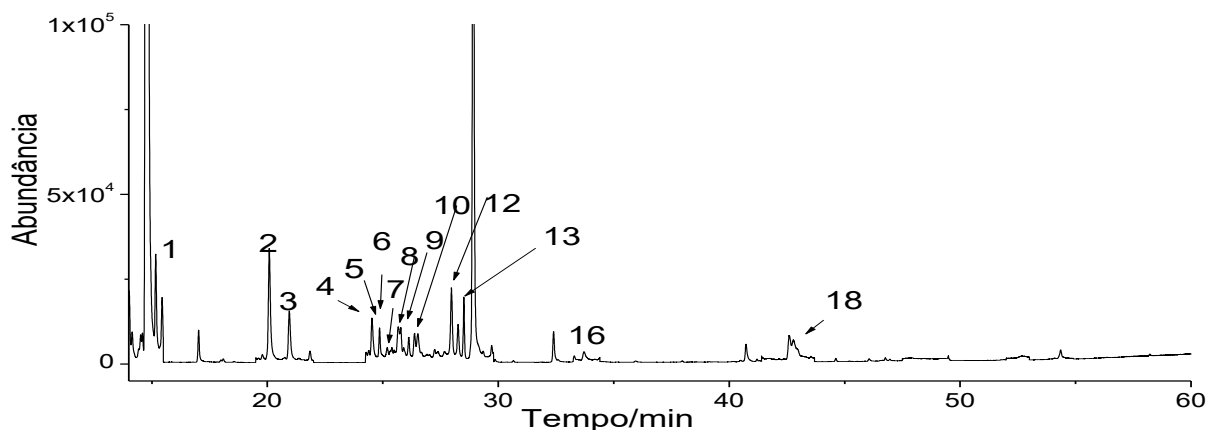
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantreno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantreno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Quanto a origem pirogênica ser pela queima de biomassa ou pela queima de combustíveis fósseis, a razão  $C_{\text{fenantreno}}/(C_{\text{fenantreno}} + C_{\text{pireno}})$  com valor igual a 1 (Tabela 36), sugere que os HPAs provêm da queima de biomassa. No Gráfico 21 está

apresentado o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada em Dias Tavares.

Gráfico 21 - Cromatograma obtido para a amostra de Dias Tavares.



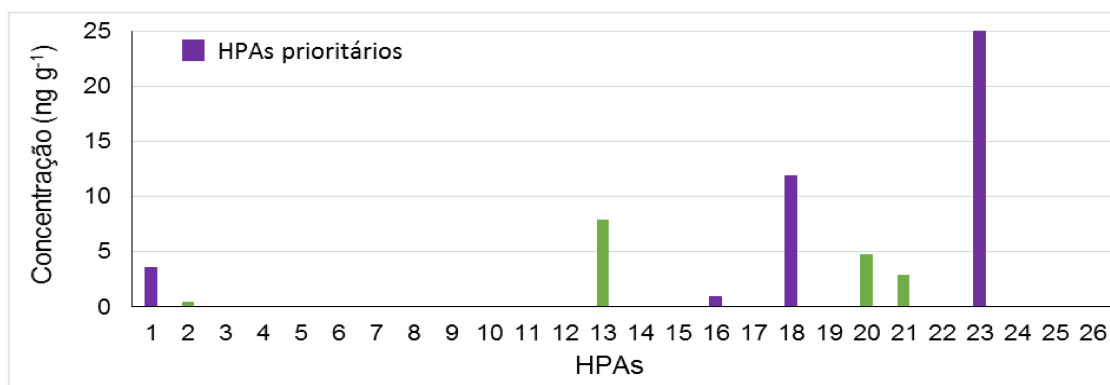
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 16: fluoreno, 18: fenantreno.

Seguindo a direção e sentido do rio Paraibuna, a próxima amostra coletada foi realizada no bairro Barbosa Lage (APÊNDICE A - Figura 16 - P3). O bairro se apresenta a cerca de 11 km do centro urbano de Juiz de Fora. Neste ponto de coleta, o rio Paraibuna está cercado pela Avenida Eudócio Infante Vieira e a Avenida Garcia Rodrigues Paes. Além disso, a uma quadra das margens do rio encontra-se uma das principais avenidas da cidade, a Avenida Presidente Juscelino Kubitschek, e a linha ferroviária do município.

A concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos variaram de  $0,50 \pm 0,02 \text{ ng g}^{-1}$  (2-metilnaftaleno) a  $25 \pm 4 \text{ ng g}^{-1}$  (fluoranteno), como mostra o Gráfico 22. O somatório da concentração dos HPAs de  $57 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco nesta amostra, sendo que aproximadamente 72 % desta concentração refere-se aos HPAs prioritários.

Gráfico 22 - Concentrações obtidas para os HPAs na amostra de sedimento em Barbosa Lage.

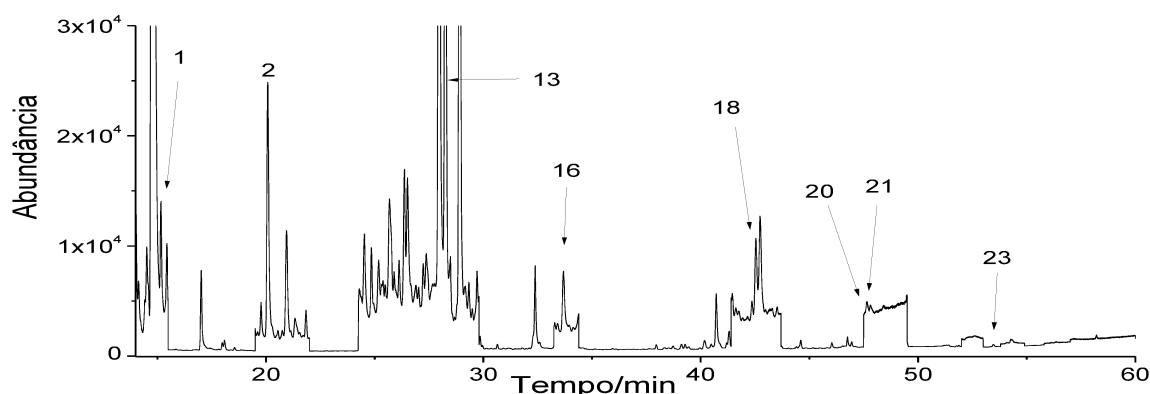


Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantreno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantreno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Para essa amostra as razões  $\Sigma C_{\text{metilnaftalenos}}/C_{\text{naftaleno}}$  e  $\Sigma C_{\text{metilfenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}$  indicam contribuições pirogênicas para os HPAs presentes na amostra (Tabela 36). A razão  $C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}+C_{\text{pireno}}$  aponta para predominância por queima de biomassa. No Gráfico 23 está apresentado o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada em Barbosa Lage.

Gráfico 23 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Barbosa Lage.



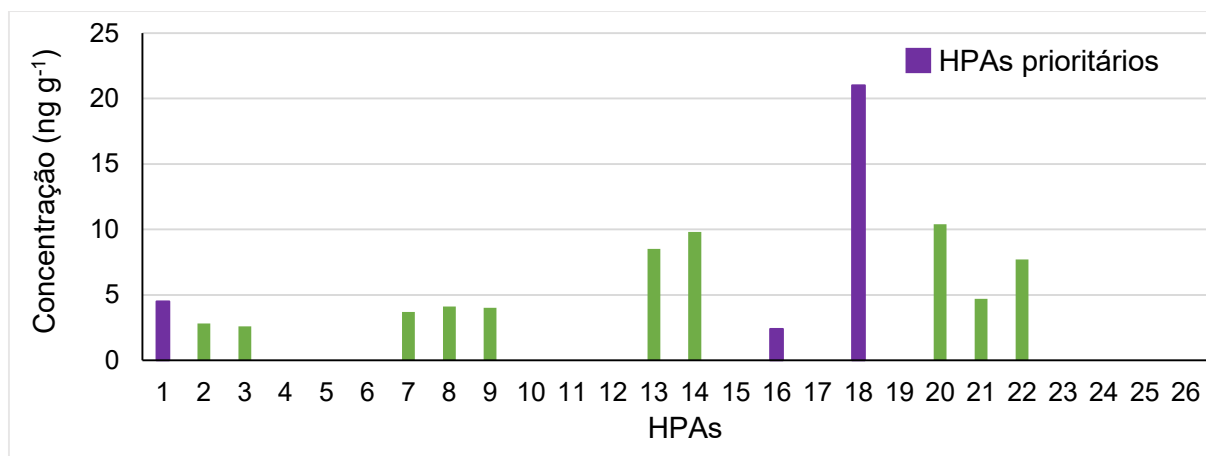
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 16: fluoreno, 18: fenantreno, 20: 1-metilantreno, 21: 1-metilfenantreno, 23: fluoranteno.

A próxima amostra foi coletada no bairro Manoel Honório (APÊNDICE A - Figura 16 - P2) que é um dos mais tradicionais e conhecidos da cidade. Localizado na Região Leste, o bairro fica à margem esquerda do Rio Paraibuna. O bairro é cortado pelas principais avenidas do município que são a Av. Barão do Rio Branco e a Av. Brasil. A concentração de HPAs na amostra variou de  $2,4 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$  (fluoreno) a  $21 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$  (fenantreno), cuja soma total da concentração de HPAs foi a segunda maior dentre as amostras coletadas no rio Paraibuna, com valor de  $86 \pm 7 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco. No Gráfico 24, as concentrações obtidas para os HPAs na amostra de sedimento coletada no bairro Manoel Honório estão apresentadas.

Naftaleno, fluoreno e fenantreno foram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários quantificados na amostra e seus valores de concentração foram de  $4,5 \pm 0,2 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $2,4 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$  e  $21 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente. A razão do  $\Sigma C_{\text{metilnaftalenos}}/C_{\text{naftaleno}}$  sugere que a principal fonte de HPAs é pirolítica. Além disso, a razão  $C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}+C_{\text{pireno}}$  aponta para predominância por queima de biomassa. No Gráfico 25 pode-se observar o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada no bairro Manoel Honório.

Gráfico 24 - Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Manoel Honório.

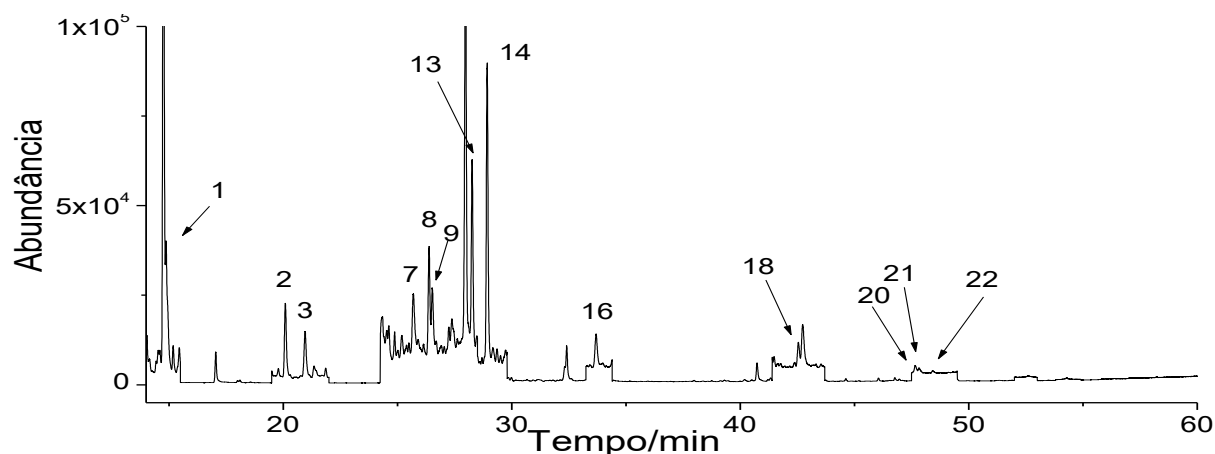


Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.



Gráfico 25 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Manoel Honório.



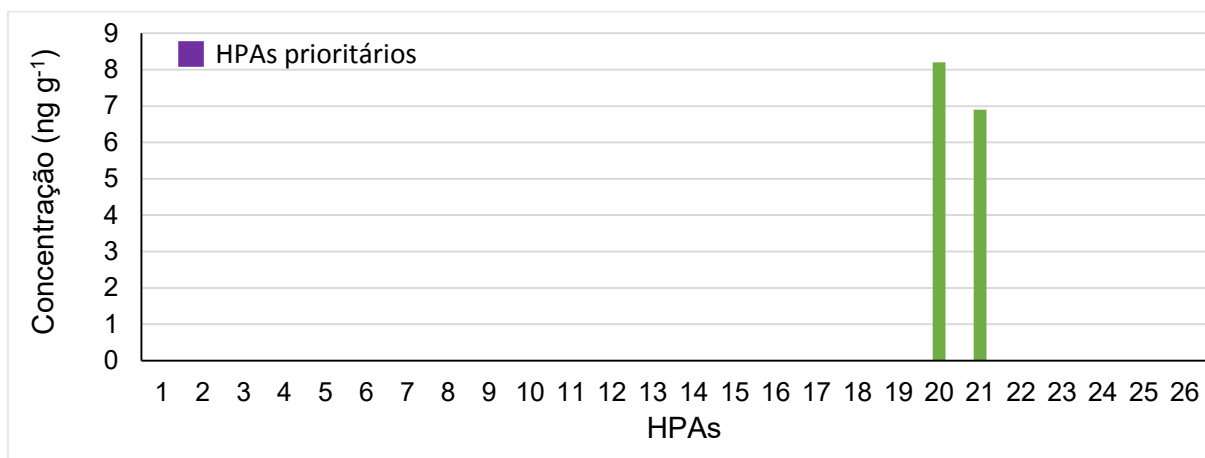
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs: 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 16: fluoreno, 18: fenantreno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno.

O ponto de coleta consecutivo do rio Paraibuna foi realizado no bairro Poço Rico (APÊNDICE A - Figura 16 - P5) que está situado entre as margens da linha férrea e do rio Paraibuna, na região centro-leste da cidade. Para essa amostra foram quantificados apenas o 1-metilantraceno ( $8,2 \pm 0,7 \text{ ng g}^{-1}$ ) e o 1-metilfenantreno ( $6,9 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$ ), sendo a concentração total de  $15 \pm 1 \text{ ng g}^{-1}$ . Para essa amostra não foi quantificado quaisquer dos HPAs prioritários.

A baixa detecção e quantificação de HPAs nessa amostra que se encontra no centro do município pode estar atrelada às características do sedimento no local. Para essa amostra os teores de silte e argila foram os mais baixos. Consequentemente, o teor de matéria orgânica total foi o menor, condições que desfavorecem a deposição dos HPAs no sedimento. Nos Gráficos 26 e 27 estão apresentadas as concentrações obtidas para os HPAs e o cromatograma da amostra, respectivamente.

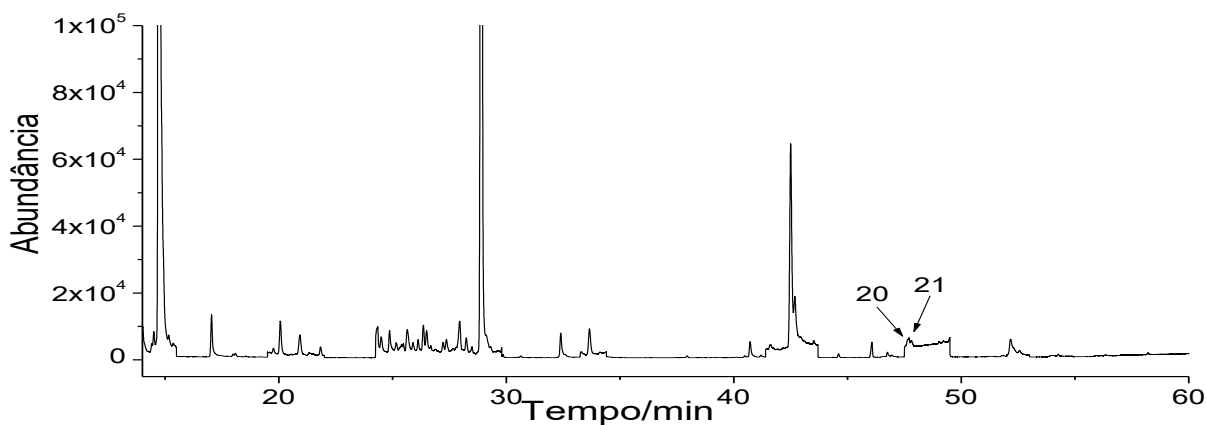
Gráfico 26 - Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Poço Rico.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Gráfico 27 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Poço Rico.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

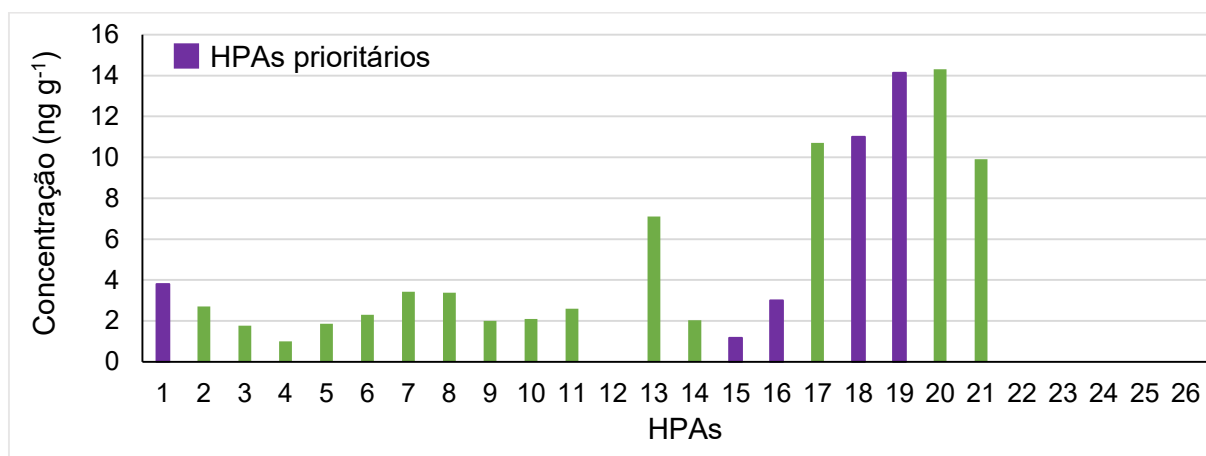
Legenda: HPAs - 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno.

Como não foi possível calcular qualquer um dos indicadores reportados na Tabela 36, a avaliação sobre as fontes dos HPAs se torna difusa para a amostra. Entretanto, os dois hidrocarbonetos quantificados são alquilados o que sugere contaminação por derivados do petróleo.

Na amostra coletada em Vila Ideal (APÊNDICE A - Figura 16 - P6) situado na zona sudeste do município, as concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos variaram de  $1,00 \pm 0,07 \text{ ng g}^{-1}$  (bifenil) a  $14,3 \pm 0,3 \text{ ng g}^{-1}$  (1-metilantraceno) e a soma das concentrações dos HPAs foi a maior encontrada dentre as amostras, com valor de  $104 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$  (Tabela 32). Além disso, a concentração de HPAs prioritários variou de  $1,17 \pm 0,2 \text{ ng g}^{-1}$  (acenafteno) a  $14,13 \pm 0,09 \text{ ng g}^{-1}$  (antraceno), correspondendo a aproximadamente a 32 % da concentração total de HPAs quantificada na amostra. Essa elevada concentração de HPAs encontrada na amostra pode estar relacionada com os altos teores de lama ( $0,604 \text{ g g}^{-1}$ ) e de TOC (3,54 %) presentes na amostra, pois favorecem a deposição desses compostos no sedimento. O Gráfico 28 mostra as concentrações obtidas para cada analito na amostra de Vila Ideal.

As razões  $\Sigma C_{\text{metilnaftalenos}}/C_{\text{naftaleno}}$ ,  $\Sigma C_{\text{metilfenantreno}}/C_{\text{fenantreno}}$ ,  $C_{\text{fenantreno}}/C_{\text{antraceno}}$  e  $C_{\text{antraceno}}/(C_{\text{antraceno}}+C_{\text{fenantreno}})$  sugerem contribuição predominante por fontes pirolíticas para a matéria orgânica do sedimento.

Gráfico 28 - Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Vila Ideal.

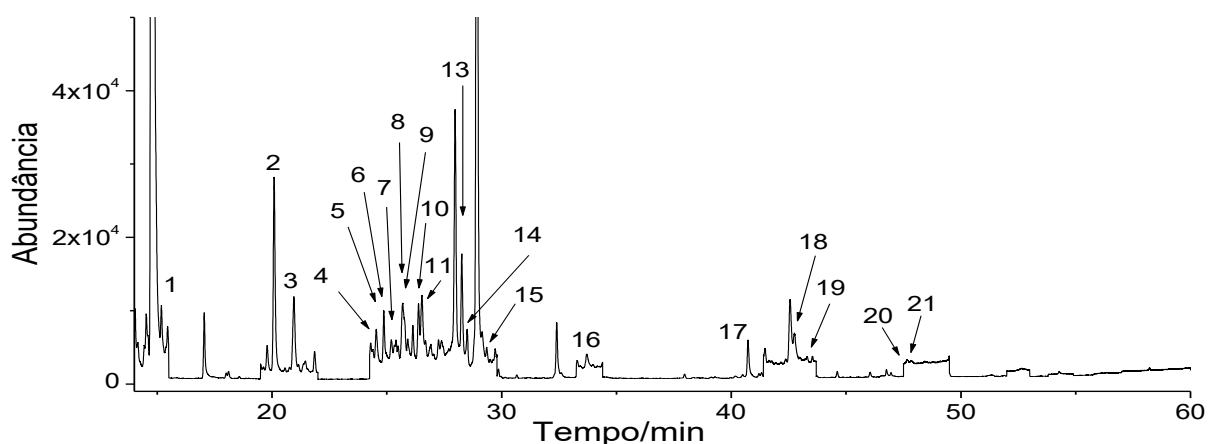


Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Assim como nas demais amostras, a razão  $C_{\text{fenantreno}}/(C_{\text{fenantreno}}+C_{\text{pireno}})$  indica predominância de fontes decorrentes da combustão de biomassa. O Gráfico 29 apresenta o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada no bairro em Vila Ideal.

Gráfico 29 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Vila Ideal.



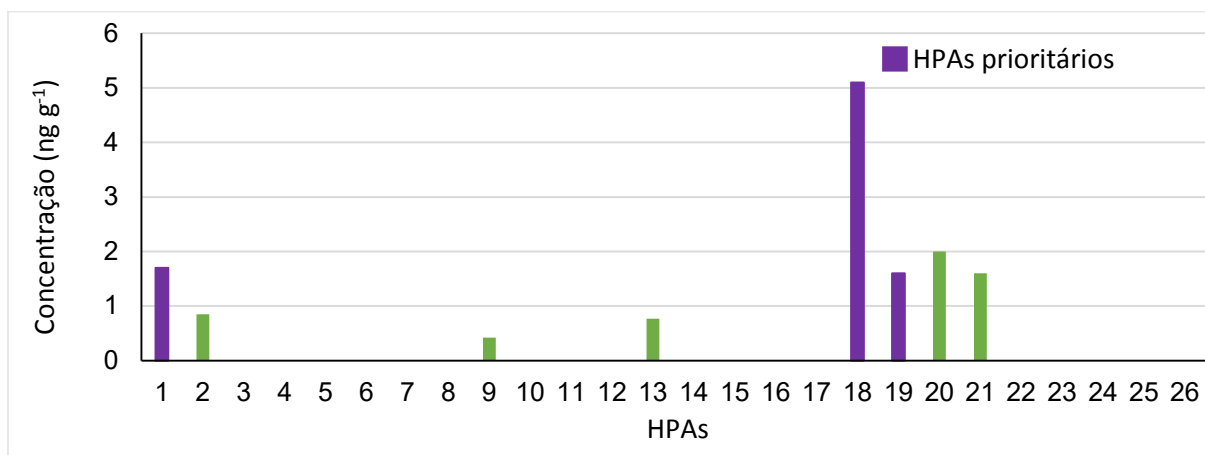
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno.

O penúltimo ponto de coleta foi realizado no bairro Linhares (APÊNDICE A - Figura 16 - P7), que está situado na zona leste do município. As concentrações dos HPAs na amostra variaram de  $0,420 \pm 0,002 \text{ ng g}^{-1}$  (1,6-dimetilnaftaleno) a  $5,1 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$  (fenantreno), sendo a soma total de  $14 \pm 1 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco (Tabela 33). A concentração de HPAs prioritários é aproximadamente de 60 %. No Gráfico 30 temos a distribuição das concentrações obtidas para cada hidrocarboneto determinado na amostra.

Assim como nas demais amostras coletadas no rio Paraibuna, os HPAs encontrados na amostra sugerem fontes pirogênicas, com predominância da combustão de biomassa, para a constituição da matéria orgânica do sedimento. O Gráfico 31 mostra o cromatograma obtido para a amostra de sedimento coletada no bairro Linhares.

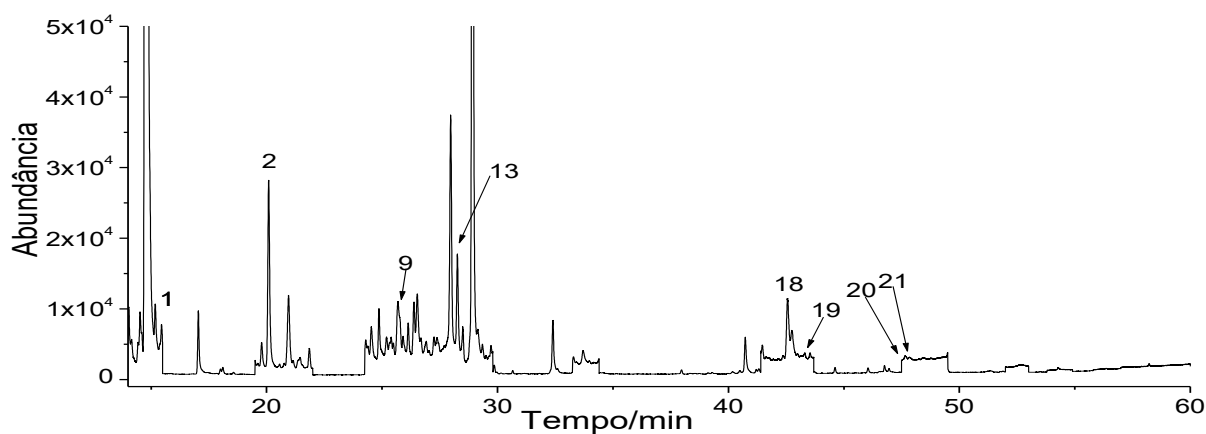
Gráfico 30 - Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Linhares.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Gráfico 31 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Linhares.



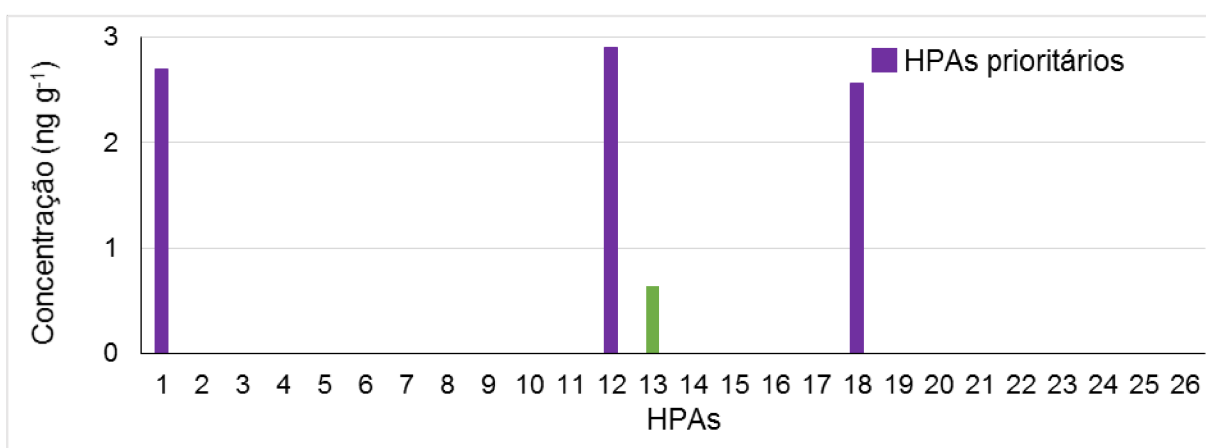
Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno.

A amostra mais a jusante coletada no rio Paraibuna em Juiz de Fora foi realizada no bairro Retiro ou Barão do Retiro (APÊNDICE A - Figura 16 - P8), que fica na zona sudeste do município. Em seu perímetro encontram-se referências históricas do município como a primeira usina hidroelétrica da América do Sul, a Usina Marmelos

Zero, e parte da Estrada União Indústria, que liga Juiz de Fora - MG a Petrópolis - RJ. A concentração de HPAs encontradas nessa amostra variaram de  $0,64 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$  (1,2-dimetilnaftaleno) a  $2,9 \pm 0,3 \text{ ng g}^{-1}$  (acenaftileno), sendo que a concentração total obtida foi de  $8,8 \pm 0,8 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco. Cerca de 92 % dessa concentração refere-se aos HPAs prioritários, como pode ser observado no Gráfico 32 que mostra a distribuição da concentração para cada HPA quantificado na amostra.

Gráfico 32 - Concentrações obtidas para os HPAs no sedimento do bairro Retiro.

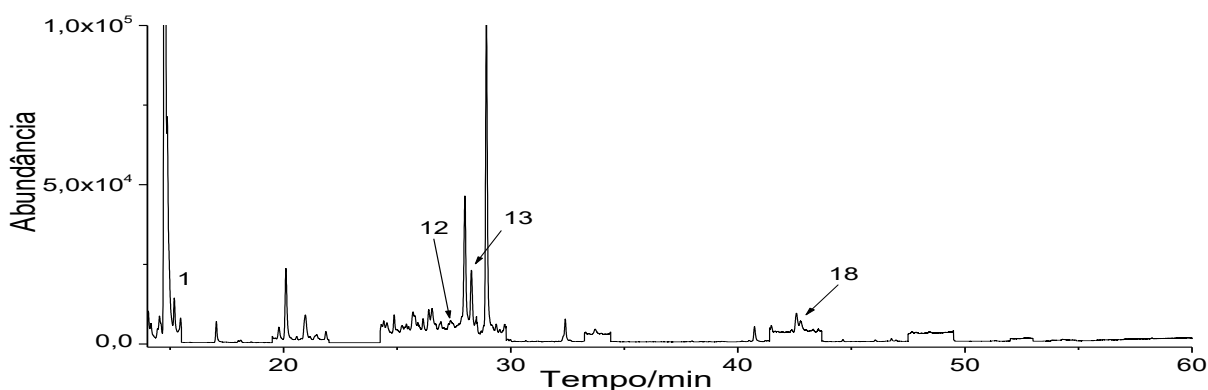


Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenil, 5: 2-etilnaftaleno, 6: 1-etilnaftaleno, 7: 2,6-dimetilnaftaleno; 2,7-dimetilnaftaleno, 8: 1,7-dimetilnaftaleno; 1,3-dimetilnaftaleno, 9: 1,6-dimetilnaftaleno, 10: 2,3-dimetilnaftaleno; 1,4-dimetilnaftaleno, 11: 1,5-dimetilnaftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 14: 1,8-dimetilnaftaleno, 15: acenafteno, 16: fluoreno, 17: dibenzotiofeno, 18: fenantreno, 19: antraceno, 20: 1-metilantraceno, 21: 1-metilfenantreno, 22: 9-metilantraceno, 23: fluoranteno, 24: pireno, 25: 2-metilfluoranteno, 26: reteno.

Poucos HPAs foram quantificados nessa amostra, decorrente da sua distância ao centro urbano do município (aproximadamente 7 km). A razão  $C_{\text{fenantreno}} / (C_{\text{fenantreno}} + C_{\text{pireno}})$  indica predominância provenientes da combustão de biomassa. O Gráfico 33 mostra o cromatograma obtido para a amostra de sedimento em Barão do Retiro.

Gráfico 33 - Cromatograma da amostra coletada no bairro Retiro.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: naftaleno, 12: acenaftileno, 13: 1,2-dimetilnaftaleno, 18: fenantreno.

#### 4.7.3 Avaliação das fontes de introdução dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos dos recursos hídricos de Juiz de Fora

Como observado anteriormente, a concentração e distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é diversificada entre as amostras de sedimento coletadas (Gráfico 12). Para todas as amostras a maior contribuição desses compostos provém de fontes pirolíticas, especificamente pela queima de biomassa.

A introdução de HPAs pela combustão de biomassa contempla processos que podem ocorrer de maneira natural e antrópica. Na queima de biomassa por processos antrópicos pode-se destacar a ocorrência de incêndios florestais intencionais, a queima de madeira, gás natural e carvão para a produção de energia, aquecimento e locomoção. Além disso, tem-se a fumaça de cigarro, secagem e defumação direta com madeira (GARCIA *et al.*, 2014). Neste aspecto, pode-se destacar a presença da metalúrgica/siderúrgica na cidade que faz uso de carvão vegetal (cultivo de florestas renováveis de eucalipto) para alimentar suas atividades de produção (ARCELORMITTAL, 2017).

Para a combustão natural de biomassa, tem-se os incêndios não intencionais de florestas e campos. Em consequência das condições climáticas da região, o município possui todos os anos um alto número de ocorrência de incêndios. Na Tabela 37, estão apresentados a quantidade de ocorrências de incêndios para cada mês entre os anos de 1995 a 2004.

Pode-se observar que a quantidade de ocorrências de incêndios na cidade aumenta abruptamente entre os meses de junho até setembro, período este do ano marcado por condições de baixa umidade no ar e baixas precipitações pluviométricas, que facilitam o desenvolvimento de incêndios.

No ano em que as amostras foram coletadas, 2016, o corpo de bombeiro registrou 1157 casos de incêndios no município e 636 até setembro de 2017 (ACESSA, 2017). Já em setembro de 2019 foram registrados 256 casos de incêndios, sendo que a maioria ocorreram em lotes vagos na área urbana, seguidos de focos em produção agrícola e pasto (G1, 2019).

Tabela 37 - Dados de incêndios florestais registrados em Juiz de Fora nos anos de 1995 a 2004.

Mês/Ano	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Janeiro	9	6	0	2	5	3	7	2	0	8
Fevereiro	6	1	8	2	2	5	13	1	19	5
Março	0	0	6	4	1	4	3	14	7	9
Abril	2	11	5	6	6	11	34	24	8	1
Maiο	8	13	16	17	24	19	33	12	21	4
Junho	23	32	35	18	5	62	51	49	76	20
Julho	50	37	59	32	17	54	100	70	100	34
Agosto	150	57	85	37	48	62	104	98	63	139
Setembro	108	27	39	35	53	3	57	29	41	177
Outubro	3	11	17	25	19	22	24	113	33	19
Novembro	2	3	3	1	3	4	3	8	7	16
Dezembro	1	0	2	3	0	2	7	3	1	0
Total	362	198	275	182	183	251	436	423	376	432

Fonte: Modificado de Torres *et. al.*, (2006).

Apesar da predominância da introdução dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos coletados nos recursos hídricos do município serem pela queima de biomassa, outras fontes de introdução contribuem para a composição da matéria orgânica dos sedimentos. Dentre essas fontes, pode-se destacar o descarte de efluentes industriais e esgoto urbano pois no município apenas 10 % do esgoto é tratado (CESAMA, 2019e).



Além destas fontes, a combustão de derivados do petróleo (para movimentação de embarcações, veículos terrestres e aviões), como a gasolina e o diesel, contribui expressivamente para introdução dos HPAs no meio ambiente. Como reportado anteriormente, cerca de 70 % do curso médio do rio Paraibuna encontra-se no município de Juiz de Fora e em praticamente toda região urbana, o rio possui avenidas (Av. Brasil e a Av. Juscelino Kubitschek) com tráfego intenso de veículos no seu entorno.

#### 4.7.4 Análise de Agrupamentos Hierárquicos e Análise Componentes Principais

Para analisar as amostras com relação às suas características, foram utilizadas a Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*), métodos estatísticos que permitem agrupar os dados em termos de suas similaridades, quando existentes.

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica estatística multivariada, que transforma um conjunto de variáveis originais em um outro conjunto de variáveis com a mesma dimensão, chamadas de componentes principais (JOLLIFE; CADIMA, 2016). Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, sendo independentes entre si e estimados com o objetivo de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação possível, na variação total contida nos dados (JOLLIFE; CADIMA, 2016). A análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, ou seja, os indivíduos são agrupados segundo suas variâncias (JOLLIFE; CADIMA, 2016).

A Análise de Agrupamentos Hierárquicos é uma técnica multivariada de classificação que busca agrupar dados de acordo com suas similaridades. Agrupa um conjunto de dados heterogêneos, em grupos com homogeneidade, utilizando um critério fixado (BEM; GIACOMINI; WAISMANN, 2015).

Como a Análise de Agrupamentos Hierárquicos busca agrupar objetos semelhantes, faz-se necessária uma medida da distância entre eles. Os objetos com menor distância entre si são mais semelhantes, logo se encontram em um mesmo agrupamento. Já os mais distantes participam de agrupamentos distintos (BEM; GIACOMINI; WAISMANN, 2015).

Desta maneira, para medir a diferença geométrica no espaço multidimensional entre as variáveis pesquisadas nas amostras de sedimento, empregou-se a distância euclidiana, que consiste na raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças de valores para cada variável (BEM; GIACOMINI; WAISMANN, 2015).

As análises estatísticas foram realizadas com o programa R, versão 3.4.0 (R *Development Core Team*, 2008). Os dados ambientais foram padronizados por desvio padrão, por se tratarem de dados com unidades diferentes. A análise de componentes

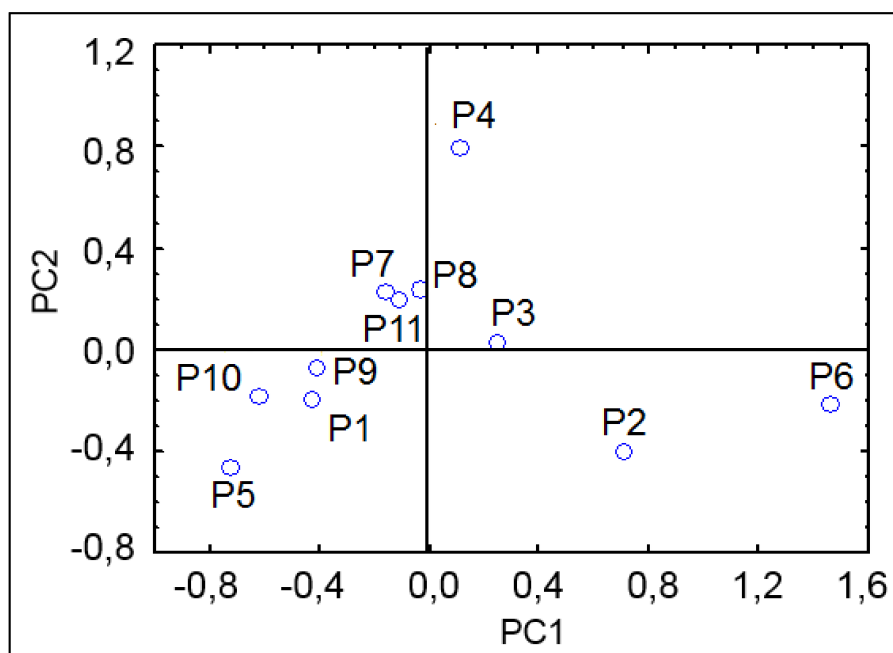
principais foi utilizada para ordenar os pontos de amostragem de acordo com a variáveis ambientais analisadas. O grau de similaridade entre os pontos de amostragem foi testado através da Análise de Cluster.

Os resultados obtidos com o PCA para as amostras estão apresentados na Figura 45, sendo que os dois primeiros componentes principais apresentaram 96,7 % de explicação do modelo. A componente principal PC1 foi responsável pela explicação de 73,1 % das informações totais, enquanto que a componente principal PC2 é responsável pela explicação de 23,6 % das informações geradas no modelo.

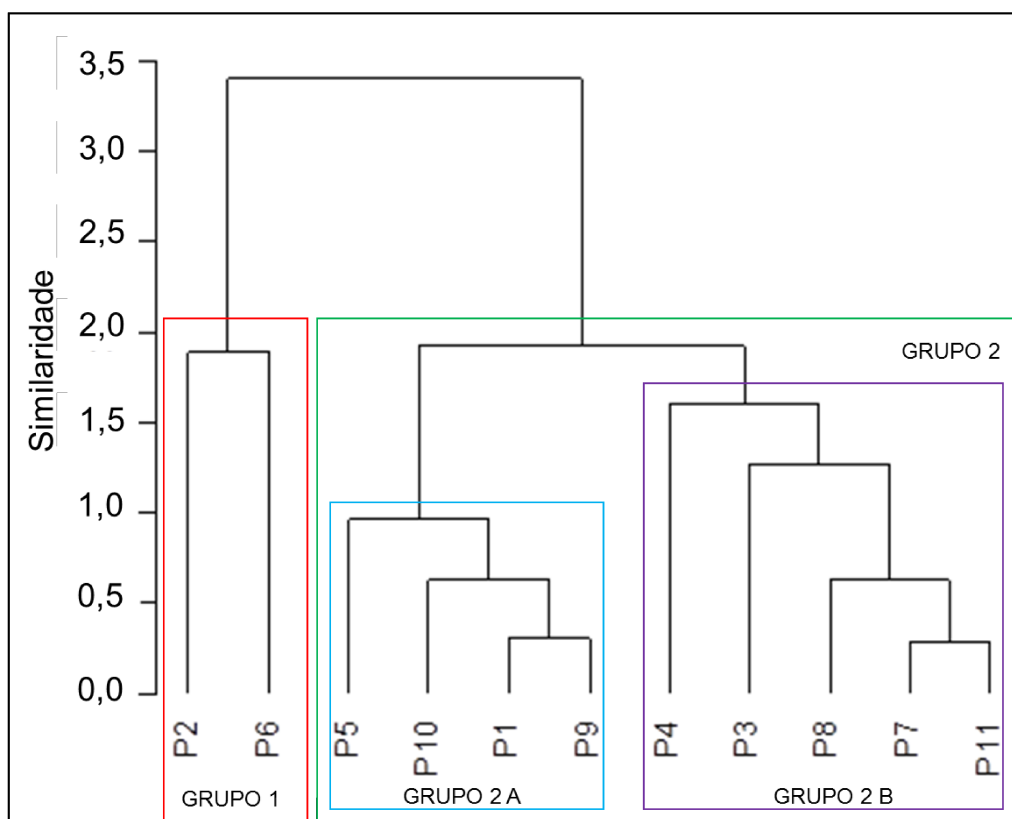
Analisando o Gráfico 34 de scores, observa-se um grupo, em que suas amostras apresentam perfil de composição similar. Das 11 amostras de sedimento coletadas, 2 possuem características destoantes, sendo a amostra coletada em Vila Ideal (P6) e no Manoel Honório (P2). Ambas as amostras possuem as maiores concentrações totais de HPAs, maior teor de TOC e elevados teores de lama. Em convergência à análise de componentes principais, nota-se no dendrograma (Gráfico 35), obtido pela análise de agrupamentos hierárquicos, que as amostras foram divididas em dois grupos principais.

O Grupo 1 é composto pelas amostras de Vila Ideal (P6) e Manoel Honório (P2), que se assemelham pelos elevados teores de matéria orgânica total e elevada concentração total de HPAs. Além disso, o Grupo 1 contém apenas amostras coletadas no rio Paraibuna no centro urbano da cidade. O Grupo 2, por sua vez, contém todas as demais amostras de sedimento que apresentaram baixos teores de TOC e somatória de concentração de HPAs.

As amostras do Grupo 2B (P4-represa Dr. João Penido, P3-Barbosa Lage, P8-Retiro, P7-Linhares e P11-Dias Tavares) e do Grupo 2A (P5-Poço Rico, P10-Barragem de Chapéu D'Uvas, P9-Chapéu D'Uvas, P1-Represa São Pedro) foram agrupadas de acordo com seus teores de TOC e Lama. O Grupo 2B possui maiores valores de TOC e Lama em relação ao Grupo 2A.

Gráfico 34 - Scores para o  $\Sigma$  HPAs, teor de lama e TOC nas amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

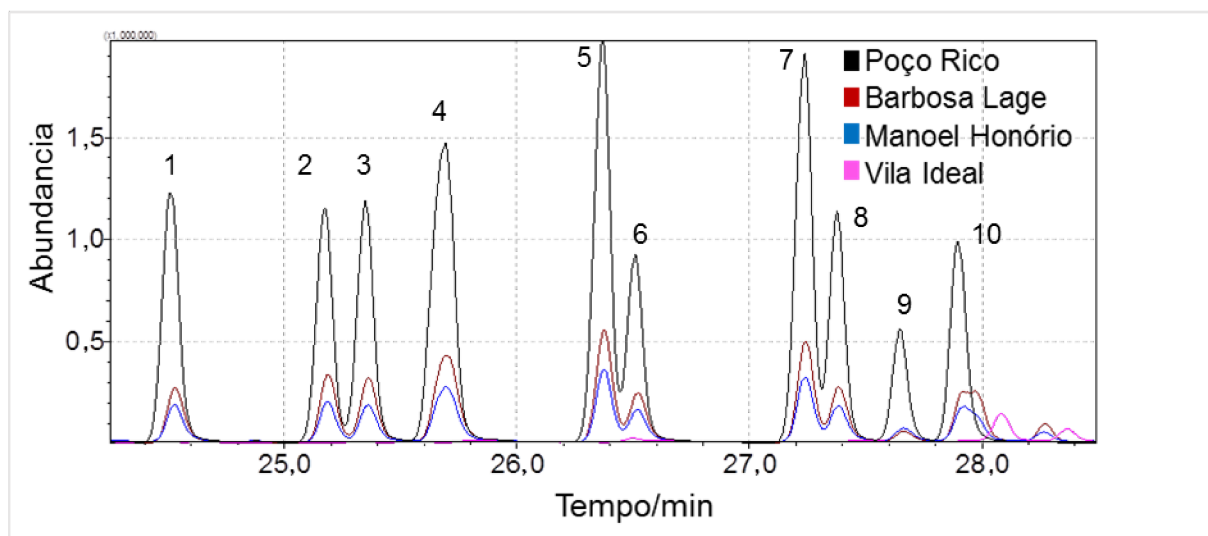
Gráfico 35 - Dendrograma para o  $\Sigma$  HPAs, teor de lama e TOC nas amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

#### 4.8 DESAFIOS E PERSPECTIVAS PARA A HS-SPME-GC/MS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAS EM SEDIMENTOS

Durante a análise das amostras de sedimento para a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos observou-se que a sensibilidade da técnica diminuía com o aumento do teor de matéria orgânica presente no sedimento. Esse comportamento pode ser visualizado no Gráfico 36, o qual mostra a sobreposição de uma parte dos cromatogramas obtidos para as amostras fortificadas a  $20 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco coletadas no bairro Poço Rico, Barbosa Lage, Manoel Honório e Vila Ideal.

Gráfico 36 - Sobreposição de uma parte dos cromatogramas das amostras de sedimentos coletadas em Poço Rico, Barbosa Lage, Manoel Honório e Vila Ideal, fortificadas a  $20 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco.



Feito: Elaborado pelo autor (2020).

Legenda: HPAs - 1: bifenil, 2: 2-etilnaftaleno, 3: 1-etilnaftaleno, 4: 2,6-dimetilnaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno, 5: 1,7-dimetilnaftaleno e 1,3-dimetilnaftaleno, 6: 1,6-dimetilnaftaleno, 7: 2,3-dimetilnaftaleno e 1,4-dimetilnaftaleno, 8: 1,5-dimetilnaftaleno, 9: acenaftileno, 10: 1,2-dimetilnaftaleno.

Essa perda de sensibilidade pode estar atrelada ao efeito da matriz sobre os analitos. Como pode-se observar na Figura 47 a amostra de sedimento coletada em Poço Rico (cromatograma preto) foi a amostra que apresentou maior sinal analítico e apresenta menor valor de TOC (0,18%) dentre as amostras. Para a amostra de sedimento coletada em Vila Ideal (cromatograma rosa) o sinal analítico diminui

abruptamente quando comparado a amostra de Poço Rico e possui maior valor de TOC (3,54%) dentre as amostras analisadas neste trabalho. Essa característica acaba se tornando uma limitação para a aplicação do método, principalmente para amostras de sedimento com elevados teores de matéria orgânica.

Além disso, atrelado ao efeito de matriz, observa-se que para todos os cromatogramas das amostras analisadas, ocorre diminuição do sinal analítico à medida que a massa molecular dos compostos aumenta. Essa tendência é melhor observada no cromatograma da amostra fortificada a  $20 \text{ ng g}^{-1}$  da Figura 9. Todavia, esse fenômeno pode ser explicado pelas propriedades físico-químicas dos HPAs. Como reportado anteriormente, os HPAs são um grupo de compostos formados apenas por carbono e hidrogênio, que possuem grande afinidade por gordura e solventes orgânicos. Além disso, a pressão de vapor desses compostos diminui com o aumento da massa molecular. À medida que a massa molecular dos analitos aumenta, ocorre diminuição do sinal analítico, decorrente da diminuição da pressão de vapor desses compostos. Além disso, ocorre o aumento da afinidade desses compostos pela matéria orgânica do sedimento, mantendo-os solubilizados.

A fim de se aperfeiçoar o método para que possa detectar HPAs de maior peso molecular em amostras ricas em matéria orgânica, faz-se necessário a otimização de novas condições de extração que empreguem maiores temperaturas de extração, pois como foi observado nos resultados dos planejamentos de experimentos realizados neste trabalho, maiores sinais analíticos eram obtidos em temperaturas maiores. Entretanto, o emprego de maiores temperaturas associadas a solução salina pode causar arraste de componentes não voláteis da matriz pelo vapor d'água gerado, o que torna necessário a utilização de novas estratégias de extração.

A extração assistida por solvente empregando glicerina foi reportada por Chun-Zhang e Guo como uma alternativa para incrementos de sinal de compostos voláteis em amostras sólidas. O sinal obtido usando a glicerina como solvente de extração aumentou em quatro vezes o sinal analítico quando comparado com a extração sem solvente (ZHANG, CHUN YUN; GUO, 2017).

Para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos, a glicerina torna-se promissora, pois seu emprego permitirá o uso de temperaturas mais elevadas para a extração, podendo não somente aumentar o sinal

analítico dos compostos estudados neste trabalho, como também pode até ampliar a faixa de HPAs que abrange o método.

Além disso, nos métodos clássicos de extração de HPAs em sedimentos, é reportado o processo de saponificação durante a extração para diminuir o teor de matéria orgânica das amostras, o que garantiu ganho de recuperação para os analitos no método desenvolvido (PENA *et al.*, 2007). Todavia, para a extração por HS-SPME o emprego de métodos em meio alcalino deve ser analisado com cautela, pois dependendo da cobertura da fibra de extração a ser empregada, o meio fortemente básico pode degradar a fibra e corroer demais componentes da seringa.

Nesse sentido, o desenvolvimento de novas coberturas de fibra com novos materiais que possuem diferentes faixas/condições de análise diferenciadas, mas com seletividade para os analitos são de suma importância para atender as necessidades no desenvolvimento de novos métodos. Dentre os materiais empregados para a fabricação das fibras, destaca-se o uso das *MOFs – Metal Organic Frameworks* (Redes Metalorgânicas ou Redes Metal-Orgânicas). As MOFs são uma classe de materiais altamente porosos, que apresentam estrutura versátil, grande área superficial e diversos centros de coordenação de metais e grupos funcionais, características que atraem seu emprego na SPME (JUNLIANG DU , RONG ZHANG , FEIFEI WANG; DU, 2020). Tian *et al.* (2018) empregaram a estrutura metal-orgânica (UiO-66) como revestimento de fibra para quantificar nove HPAs em amostras de água, obtiveram bom desempenho de extração e limites de detecção (0,01 - 0,03 µg L<sup>-1</sup>) (TIAN *et al.*, 2018). Junliang *et al.* (2020), desenvolveram 4 novas fibras a base de MOFs (NiTi@NiTiONFs@Co@ZIF-67-C, Co@ZIF-67-C, Co@ZIF-67-NC, Co@ZIF-67-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), que mostraram-se eficientes para a determinação de 7 HPAs em amostras de água (JUNLIANG DU , RONG ZHANG , FEIFEI WANG; DU, 2020).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi otimizado um método por HS-SPME-GC/MS para a determinação de 26 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de sedimento dos recursos hídricos urbanos de Juiz de Fora - MG.

A aplicação de planejamentos de experimentos para auxiliar na determinação das melhores condições de extração, mostrou-se de grande importância, pois através da sua avaliação foi possível investigar as diferentes variáveis simultaneamente, suas interações e inferir sobre a sua significância para o modelo gerado. Por isso, foi possível desenvolver um método que se mostrou eficiente, com exatidão e precisão satisfatórios. Além disso, o método possui baixos limites de detecção e quantificação, condições ideais para a análise de sedimentos com baixos níveis de concentração dos analitos.

Em adição, o método destacou-se por ser uma prática de química verde pois não utiliza solventes orgânicos tóxicos o que garante uma análise mais segura para os analistas, técnica multianalito, utiliza pouca energia, automatizado, apresenta processos integrados, necessita de menor massa de amostra, gera menos resíduos, e é um método direto.

O método foi aplicado em 11 amostras de sedimentos dos recursos hídricos do município e forte correlação foi observada entre o teor de partículas sedimentares menores (silte e argila) com o teor de matéria orgânica total. Além disso, o mesmo foi observado para a concentração total de HPAs e o teor de matéria orgânica total.

As concentrações totais dos HPAs em cada amostra de sedimento variaram de  $1,2 \pm 0,1 \text{ ng g}^{-1}$  (barragem em Chapéu D'Uvas) a  $104 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$  (rio Paraibuna – Vila Ideal). As maiores concentrações foram encontradas no sedimento coletado do rio Paraibuna no centro urbano do município.

As 11 amostras coletadas nos recursos hídricos do município revelaram que, apesar da região não ser fortemente impactada pela contaminação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a matéria orgânica do sedimento possui contribuições provenientes de fontes pirogênicas, com predominância da combustão de biomassa e atividades relacionadas aos derivados do petróleo. Apesar disso, com base na resolução nº 454/2012 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA),



as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontradas nos sedimentos dos recursos hídricos do município possuem baixa probabilidade de causar danos aos sistemas aquáticos estudados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107–123 , 2016.

ACESSA. **Corpo de bombeiros contabiliza 636 incêndios florestais em juiz de fora e região**. Jornal online, Juiz de Fora, 20 de setembro de 2017. Disponível em: <https://www.acesa.com/cidade/arquivo/noticias/2017/09/20-corpo-bombeiros-contabiliza-636-incendios-florestais-juiz-fora-regiao/>. Acesso em: 11 jan. 2020.

AKVAN, N.; AZIMI, G.; PARASTAR, H. Chemometric assisted determination of 16 PAHs in water samples by ultrasonic assisted emulsification microextraction followed by fast high-performance liquid chromatography with diode array detector. **Microchemical Journal**, p. 104056 , 2019.

AKYÜZ, M.; ÇABUK, H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 22, p. 5550–5558 , 2010.

ALBERS, P. H. **Handbook of ecotoxicology**: Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. Second edition. 341-372 p. .2002.

ARAUJO, F. M. *et al.* Box-behnken design applied to optimize the ultrasound-assisted extraction of petroleum biomarkers in river sediment samples using green analytical chemistry. **Analytical Methods**, v. 9, n. 40, p. 5859–5867 , 2017.

ARAUJO, F. M. *et al.* Eco - friendly Method for the Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments by HS - SPME - GC / MS. **Chromatographia**, 2019.

ARAUJO, F. M. **Investigação da introdução da matéria orgânica no sedimento do rio Paraibuna e o papel dos hidrocarbonetos alifáticos como marcadores biogeoquímicos no monitoramento de contaminações antrópicas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciencias Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2015.

ARCEGA-CABRERA, F. *et al.* Fecal sterols, seasonal variability, and probable sources along the ring of cenotes, Yucatan, Mexico. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 168, p. 41–49 , 2014.

ArcelorMittal Brasil S/A. de (Coord.). **Relatório integrado de sustentabilidade 2017**. Belo Horizonte - MG, 2017. Disponível em: <https://brasil.arcelormittal.com/sala-imprensa/publicacoes-relatorios/tubarao/relatorio-de-sustentabilidade-2017>. Acessado em: 21 de janeiro de 2020.

ARREBOLA, F. J. *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil by a completely automated headspace technique coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, n. 6, p. 822–829 , 2006.

BARAKAT, A. O. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of lake Manzala, Egypt. **Soil and Sediment Contamination**, v. 22, n. 3, p. 315–331 , 2013.

BARRA ROCHA, C. H.; FREITAS, F. A. de; CASQUIN, A. P. Conflitos de uso da terra nas APPS hídricas de manancial da zona da mata mineira, Brasil. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 39, p. 1–22 , 2019.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª edição,. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2001.

BARROSO, H. S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado , Península Antártica**. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BEM, J. S. de; GIACOMINI, N. M. R.; WAISMANN, M. Utilização da técnica da análise de clusters ao emprego da indústria criativa entre 2000 e 2010: estudo da região do Consinos, RS. **Interações**, v. 16, n. 1, p. 27–41 , 2015.

BENDICHO, C. CAPELO-MARTÍNEZ, J. L: Ultrasound in chemistry. analytical applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 3, p. 543–544 , 2009.

BÍCEGO, M. C. *et al.* Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary system, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1784–1804 , 2006.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v. 16, p. 145–161 , 1993.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from there Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1335–1346 , 2001.

BOYER, K. W.; HORWITZ, W.; ALBERT, R. Interlaboratory variability in trace element analysis. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 454–459 , 1985.

BUDZINSKI, H. *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1–2, p. 85–97 , 1997.

CAO, Z. *et al.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1–2, p. 51–59 , 2005.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 67, n. 1, p. 1–27, 2008.

CAVALCANTE, R. M. *et al.* Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CCME - (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian environmental quality guidelines - sediment quality guidelines for the protection of aquatic life - summary table**. Disponível em: <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>. Acesso em: 16 janeiro de 2020.

CESAMA - (Companhia de saneamento municipal). **Hidrografia em Juiz de Fora**. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/pesquisa-escolar/hidrografia-em-juiz-de-fora>. Acesso em: 7 novembro de 2019a.

CESAMA - (Companhia de saneamento municipal). **Barragem de Chapéu D'Uvas**. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/mananciais/barragem-de-chapeu-d-uvass-2>. Acesso em: 14 novembro de 2019b.

CESAMA - (Companhia de saneamento municipal). **Represa Dr. João Penido**. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/mananciais/represa-dr-joao-penido-2>. Acesso em: 14 novembro de 2019c.

CESAMA - (Companhia de saneamento municipal). **Represa de São Pedro**. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/mananciais/represa-de-sao-pedro-2>. Acesso em: 20 novembro de 2019d.

CESAMA - (Companhia de saneamento municipal). **Despoluição do rio Paraibuna**. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/a-cesama/despoluicao-do-rio-paraibuna>. Acesso em: 11 janeiro de 2020e.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623–636, 2008.

CONAMA - (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012**. [S.l: s.n.]. Disponível em: [https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res\\_conama\\_454\\_2012\\_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasileiras.pdf](https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res_conama_454_2012_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasileiras.pdf). Acessado em: 5 de janeiro de 2020.

CUI, S. *et al.* Long-term spatial and temporal patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Scottish soils over 20 years (1990–2009): A national picture. **Geoderma**, v. 361, n. June 2019, p. 114135, 2020.

SILVA, D. A. M. da; BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**, v. 69, n. 5, p. 277–286, 2010.

SILVA, T. F. da; AZEVEDO, D. A. de; NETO, F. R. A. de. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 628–637, 2007.

DAVIS, E. *et al.* Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small craft harbour (SCH) sediments in Nova Scotia, Canada. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, n. October, p. 285–294, 2018.

LUCA, G. de. *et al.* Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1223–1232, 2005.

DENG, G. *et al.* Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Shenzhen River, South China. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 21, n. 18, p. 10594–10600, 2014.

DOBARADARAN, S. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) leachates from cigarette butts into water. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113916, 2020.

EMBRAPA - (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2ª ed. rev. atual. - Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos\\_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf). Acessado em: 13 de janeiro de 2020.

EMÍDIO, E S; DÓREA, H S. Comparação entre as extrações ultra-som e Soxhlet para determinação de alcanos em sedimentos ambientais. **Scientia Plena**, v. 6, p. 1–7, 2010.

ESCLAPEZ, M. D. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of natural products. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 2, p. 108–120, 2011.

FENG, J. *et al.* Barium sulfate nanoparticles as a coating for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. **Chromatographia**, v. 81, n. 9, p. 1287–1292, 2018.

FOSHTOMI, M. Y. *et al.* Composition and abundance of microplastics in surface sediments and their interaction with sedimentary heavy metals, PAHs and TPH (total petroleum hydrocarbons). **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, n. October, p. 110655, 2019.

G1. **Bombeiros debelam focos de incêndio no morro do Cristo em Juiz de Fora**. [S.l.], 18 de setembro de 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/mg/zona-da-mata/noticia/2019/09/18/bombeiros-debelam-focos-de-incendio-no-morro-do-cristo-em-juiz-de-fora.ghtml>. Acesso em: 11 jan. 2020.

GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices.

**Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78–84 , 2013.

GARCIA, L. P. *et al.* Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, v. 8, n. 19, p. 1–15 , 2014.

GAUDETTE, HENRI E.; FLIGHT, WILSON R. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 44, n. 1, p. 249–253 , 1974.

GHIASVAND, A. R.; HOSSEINZADEH, S.; PAWLISZYN, J. New cold-fiber headspace solid-phase microextraction device for quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. **Journal of Chromatography A**, v. 1124, n. 1–2, p. 35–42 , 2006.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern practice of gas chromatography**. 4<sup>a</sup> edition. John Wiley & Sons publisher, 2004.

GUO, J.; JIANG, R.; PAWLISZYN, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrices using automated cold fiber headspace solid phase microextraction technique. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 66–72 , 2013.

GUO, W. *et al.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1193–1199 , 2011.

HADIBARATA, T.; SYAFIUDDIN, A.; GHFAR, A. A. Abundance and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Mahakam River. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, n. May , 2019.

HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J. Direct comparison of soxhlet and low- and high-temperature supercritical CO<sub>2</sub> extraction efficiencies of organics from environmental solids. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 22, p. 4005–4012 , 1994.

HEEMKEN, O. P. *et al.* Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 38, n. 1, p. 11–31 , 2000.

HORI, Tomiyuki *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in surface sediments from Shinano River, Japan. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, n. 3, p. 455–461 , 2009.

HORTELLANI, M. A. *et al.* Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10–19 , 2008.

HU, Z.; SHI, Y.; CAI, Y.. Reprint of: concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. **Chemosphere**, v. 85, n. 2, p. 262–267 , 2011.

HUANG, L.; CHERNYAK, S. M.; BATTERMAN, S. A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 173–186, 2014.

HUANG, S. *et al.* Monitoring of persistent organic pollutants in seawater of the Pearl River Estuary with rapid on-site active SPME sampling technique. **Environmental Pollution**, v. 200, p. 149–158, 2015.

IDOWU, O. *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia. **Science of the Total Environment**, v. 699, p. 134303, 2020.

IGAM - (Instituto Mineiro de Gestão Das Águas). **Avaliação da qualidade das águas superficiais de Minas Gerais em 2017**: Resumo executivo anual. p. 189, 2018.

ISHIZAKI, A. *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 35, p. 5555–5563, 2010.

JOLLIFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: A review and recent developments. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2065, 2016.

JOSÉ, P. *et al.* Avaliação ambiental e estudo qualitativo de hidrocarbonetos poliaromáticos da região da Colônia Z-3 - Laguna dos Patos, Pelotas – RS. **Revista Thema**, v. 7, n. 1, 2009.

JUNLIANG DU, RONG ZHANG, FEIFEI WANG, Xuemei Wang; DU, Xinzhen. Template-directed fabrication of zeolitic imidazolate framework-67-derived coating materials on nickel/titanium alloy fiber substrate for selective solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, p. 460855, 2020.

KEIR, J. L. A. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and metal contamination of air and surfaces exposed to combustion emissions during emergency fire suppression: Implications for firefighters' exposures. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 134211, 2020.

KESHAVARZIFARD, M. *et al.* Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 88, n. 1–2, p. 366–372, 2014.

KRAMER, A. L. *et al.* Impact of local and regional sources of PAHs on tribal reservation air quality in the U.S. Pacific Northwest. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136412, 2020.

LANÇAS, F., M. **Extração em fase sólida (SPE)**. 4º ed. [S.l.]: RiMa, 2004. .

LANÇAS, F. M.; MCNAIR, H. M. Cromatografia em fase gasosa. 1. Teoria Elementar. **Química Nova**, v. 6, n. 1, p. 6–13 , 1983.

LI, Guo I. *et al.* Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, p. 418–423 , 2014.

LI, J. *et al.* Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1–2, p. 485–490 , 2015.

LIU, X. *et al.* Characteristics , distribution , source and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) in sediments along the Yangtze River Estuary Deepwater Channel. **Marine Pollution Bulletin**, 2019.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para a determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MACHADO, P.J.O.; JOSÉ, Pedro; MACHADO, De Oliveira. Qualidade Das Águas Urbanas Em Juiz De Fora. **Revista de Geografia**, v. 1, p. 1–7 , 2011.

MAIOLI, O. L.G. *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two brazilian estuarine systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 8, p. 1543–1551 , 2010.

MARTINS, C. C. *et al.* Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 192–200 , 2009.

MASIH, J. *et al.* Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of Northern India. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 4, p. 515–525 , 2012.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico .**Revista Brasileira de Farmacognosia**, [S.l: s.n.], 1996.

MCMMASTER MARVIN C MC. **GC / MS: a practical user's guide**. 2ª edition, John Wiley & Sons publisher, 2008.

MEDEIROS, P. M. *et al.* Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 77–87 , 2005.

MEIRE, R. O.; PEREIRA, M. de S. **Ciência e conservação na Serra dos Órgãos**. [S.l.], 2007. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/parnaserradosorgaos/pesquisa-cientifica/19->



uncategorised/139-ciencia-e-conservacao-na-serra-dos-orgaos.html. Acessado em: 5 de janeiro de 2020.

TAHIR, N. M. *et al.* Distribution and sources of perylene and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in south China sea sediments off southern Terengganu Coast, Malaysia. **From Sources to Solution**, 2014.

NAGY, Andrea Szabó *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and bed sediments of the Hungarian upper section of the Danube River. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 6, p. 4619–4631 , 2013.

NEFF, J. M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects**. [S.l.]: Applied Science Publishers Ltd, 1979.

NET, S. *et al.* Experimental design approach to the optimisation of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application. **Applied Geochemistry**, v. 40, p. 126–134 , 2014.

OLIVEIRA, G.; SCAZUFCA, P.; PIRES, R. C. **Relatório: Ranking do Saneamento 2018**. Instituto Trata Brasil. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/ranking-2018/realatorio-completo.pdf>. Acessado em: 10 de janeiro de 2020.

OYO-ITA, O. E. *et al.* Anthropogenic PAHs in mangrove sediments of the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. **Applied Geochemistry**, v. 28, p. 212–219 , 2013.

PAWLISZYN, J. **Development of SPME devices and coatings**. First edition, Elsevier publisher, 2012.

PENA, M. T. *et al.* Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Comparison with microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1165, n. 1–2, p. 32–38 , 2007.

PEREIRA NETTO, A. D. *et al.* Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765–773 , 2000.

PRIEGO CAPOTE, F.; DE CASTRO, M. D. Luque. Ultrasound in analytical chemistry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 1, p. 249–257 , 2007.

RANGEL, C. M. A.; NETO, J. A. B.; FONSECA, E. M. da. estudo geoambiental das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo (policíclicos aromáticos – HPAs) ao longo do rio estrela, Baía de Guanabara – RJ. **Revista Tamoios**, v. 8, n. 2 , 2012.

RASTEGARI MEHR, M. *et al.* Spatial distribution, environmental risk and sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments-northwest of Persian Gulf. **Continental Shelf Research**, v. 193, p. 104036 , 2020.

ROSTAMI, R. *et al.* Exposure and risk assessment of PAHs in indoor air of waterpipe

cafés in Ardebil, Iran. **Building and Environment**, v. 155, n. february, p. 47–57 , 2019.

SAMPEI, Y. *et al.* Estuarine , coastal and shelf science polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) in sediment cores from lakes Shinji and Nakaumi , SW Japan : A proxy of recent fire events in the watershed. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 226, n. september 2018, p. 106269 , 2019.

SANTOS, M. D. R. *et al.* Box-behnken design applied to ultrasound-assisted extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, n. 6, p. 1650 , 2014.

SANTOS, M. D. R. **Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais ( Cu , Cd , Pb e Zn ) em sedimentos do rio Paraibuna , Juiz de Fora , MG** **Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais ( Cu , Cd , Pb e Zn ) em sedimentos do rio Paraibuna , Juiz de Fora, MG.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

SOJINU, S. O. *et al.* Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 89–96 , 2012.

TIAN, Yu *et al.* A Nanospherical metal–organic framework UiO-66 for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chromatographia**, v. 81, n. 7, p. 1053–1061 , 2018.

TOFFOLI, A. L. de; LANÇAS, F. M. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (in-tube SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 4, p. 297–315 , 2015.

UNEP - (UN Environment Programme). **Determination of petroleum hydrocarbons in sediment** . [S.l: s.n.], 1992. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/31506/rsrm020.pdf?sequence=1>. Acessado em: 19 de janeiro de 2020.

USEPA - (United States Environmental Protection Agency). **Priority Pollutants**. Disponível em: <https://www3.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>. Acesso em: 17 janeiro de 2020.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523 , 2000.

VALENTE. E. **Uso sem controle compromete represas**. Jornal Tribuna de Minas. [S.L] 19 de março de 2017. Disponível em: <https://tribunademinas.com.br/noticias/cidade/19-03-2017/uso-sem-controle-compromete-represas.html>. Acesso em: 12 janeiro de 2020.

VEKEY, Karoly. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 227–236 , 2001.

WEI, M; JEN, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by microwave assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/flame ionization detection. **Talanta**, v. 72, n. 4, p. 1269–1274 , 2007.

WERRES, F.; BALSAA, P.; SCHMIDT, T. C. Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 12, p. 2235–2240 , 2009.

WU, Ling *et al.* Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. e00074 , 2019.

XING, Xinli *et al.* Spatial distribution, possible sources and health risks of PAHs and OCPs in surface soils from Dajiuahu Sub-alpine Wetland, central China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 208, p. 106393 , 2020.

YANG, W.; LANG, Y.; LI, G. Cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils from Jiaozhou Bay wetland. **Chemosphere**, v. 112, p. 289–295 , 2014.

YUNKER, M. B *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515 , 2002.

ZENG, Q. *et al.* Distribution, fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture- and shipping-impacted subtropical lake, China. **Chemosphere**, v. 201, p. 612–620 , 2018.

ZHANG, C. Y.; GUO, M. Q. Solvent-saturated solid matrix technique for increasing the efficiency of headspace extraction of volatiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1511, p. 9–14 , 2017.

ZHANG, Y. *et al.* Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: Composition, distribution and influencing factors. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 177, n. April, p. 108–116 , 2019.

ZHAO, X. *et al.* PAEs and PAHs in the surface sediments of the East China Sea: occurrence, distribution and influence factors. **Science of the Total Environment**, p. 134763 , 2019.

ZHENG, G. J. *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1457–1468 , 2002.

**APÊNDICE A – FOTOS DOS PONTOS DE COLETA**

Figura 16 - Fotos dos locais de coleta das amostras de sedimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).